



# Spintronique dans le graphène

Marie-Blandine Martin

## ► To cite this version:

Marie-Blandine Martin. Spintronique dans le graphène. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2015. Français. NNT : 2015PA112012 . tel-01343389

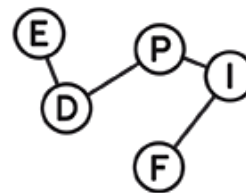
**HAL Id: tel-01343389**

**<https://theses.hal.science/tel-01343389>**

Submitted on 8 Jul 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITÉ PARIS SUD

ÉCOLE DOCTORALE 564 :  
PHYSIQUE EN ÎLE DE FRANCE

UNITÉ MIXTE DE PHYSIQUE CNRS/THALES

THÈSE DE DOCTORAT  
PHYSIQUE

par

**Marie-Blandine MARTIN**

---

**Spintronique  
avec Graphène**

---

Soutenue le 06 février 2015 devant le jury composé de :

Albert FERT	Examineur
Philippe DOLLFUS	Président du jury
Johann CORAUX	Rapporteur
Jean-Luc DUVAIL	Rapporteur
Mair CHSHIEV	Examineur
Pierre SENEOR	Directeur de thèse



*A ma mère,  
qui m'a remplie d'amour  
et m'a montré qu'on pouvait  
déplacer des montagnes avec.*





---

## Table des matières

---

<b>Merci merci merci...</b>	<b>1</b>
<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>I Le graphène et la spintronique</b>	<b>11</b>
1 Du graphène grande surface pour la spintronique . . . . .	11
1.1 Les débuts du graphène : le graphène exfolié, un graphène abordable mais dont l'exploitation est laborieuse . . . . .	11
1.2 Le graphène épitaxié . . . . .	13
1.2.1 Principe de la croissance . . . . .	13
1.2.2 Graphène sur la face Si . . . . .	14
1.2.3 Utilisation . . . . .	16
1.2.4 Graphène sur la face C . . . . .	16
1.2.5 Conclusion . . . . .	17
1.3 Le graphène obtenu par CVD . . . . .	17
1.3.1 Principe de la croissance . . . . .	19
1.3.2 Mécanismes de croissance . . . . .	19
1.3.3 Croissance de graphène sur Cu . . . . .	21
1.3.4 Croissance de graphène sur Ni . . . . .	23
1.3.5 Utilisation . . . . .	27
2 Introduction à la spintronique . . . . .	30
2.1 Le dispositif de spintronique de base . . . . .	30
2.2 Le modèle de Jullière . . . . .	31
2.3 Effet de la barrière tunnel sur le transport dépendant du spin : une limite du modèle de Jullière . . . . .	34
<b>II Le graphène : une plateforme pour la spintronique ?</b>	<b>37</b>
1 Différents types de mesures . . . . .	38
1.1 Mesures locales/non-locales . . . . .	38
1.2 Utilisation de l'effet Hanle . . . . .	40
1.3 Que mesure-t-on vraiment ? . . . . .	42

2	De l'importance de la barrière tunnel . . . . .	42
2.1	Conditions d'injection . . . . .	42
2.1.1	Cas sans barrière . . . . .	44
2.1.2	Cas avec barrière . . . . .	44
2.2	Conditions de détection . . . . .	45
3	Etat de l'art . . . . .	47
3.1	Etudes sur graphène exfolié tout seul . . . . .	48
3.1.1	Premiers résultats . . . . .	48
3.1.2	Influence de la résistance de contact et de la bar- rière tunnel . . . . .	50
3.2	Tentative de découplage du substrat . . . . .	52
3.2.1	Suspension du graphène (2012) . . . . .	52
3.2.2	Dépôt du graphène sur du h-BN exfolié (2012) . . .	54
3.2.3	Encapsulation du graphène entre deux couches de h-BN (2014) . . . . .	55
3.2.4	Suspension de l'ensemble graphène/h-BN . . . . .	55
3.3	Etudes sur graphène grande échelle . . . . .	57
3.3.1	Sur graphène CVD mono et bicouche (2011) . . . .	58
3.3.2	Sur du graphène épitaxié, face Si (2012) . . . . .	59
3.3.3	Sur du graphène épitaxié, face C (2012) . . . . .	61
3.4	Le h-BN, une nouvelle barrière ? . . . . .	62
3.4.1	Graphène exfolié sous h-BN CVD (2014) . . . . .	62
3.4.2	Graphène CVD, sous h-BN CVD (2014) . . . . .	63
3.4.3	Conclusion . . . . .	64
4	Fabrication des échantillons . . . . .	68
4.1	Présentation du masque . . . . .	68
4.2	Présentation des 5 étapes lithographiques . . . . .	70
4.3	Etude de l'aimantation des électrodes . . . . .	73
5	Dispositif expérimental . . . . .	77
6	Résultats sur graphène épitaxié . . . . .	77
6.1	Fabrication . . . . .	79
6.2	Barrière tunnel utilisée . . . . .	81
6.3	Résultats . . . . .	83
6.4	Interprétation des résultats . . . . .	85
6.5	Quelle magnéto-résistance pouvait-on espérer ? Comparaison au cas "idéal" . . . . .	89
6.6	Origine des grandes longueurs de diffusion de spin . . . . .	89
6.7	Création d'un courant polarisé en spin à l'aide de l'effet de Hall de spin . . . . .	91
6.7.1	Dispositifs . . . . .	91

	6.7.2	Fabrication des dispositifs . . . . .	94
	6.7.3	Mesures . . . . .	95
7		Résultats sur graphène CVD . . . . .	101
	7.1	Fabrication des échantillons . . . . .	101
	7.2	Principe du transfert . . . . .	101
	7.3	Premières mesures . . . . .	104
	7.4	Nouvelle barrière : le nitrure de bore BN . . . . .	107
	7.4.1	Le nitrure de bore . . . . .	107
	7.4.2	Fabrication . . . . .	110
	7.4.3	Mesures . . . . .	111
	7.4.4	Résumé et perspectives . . . . .	113

### III De nouvelles électrodes ferromagnétiques résistantes à l'oxydation grâce au graphène 117

1		Protection d'électrodes ferromagnétiques par du graphène . . . . .	118
	1.1	Fabrication de l'électrode de Ni recouverte de graphène . . . . .	118
	1.2	Protection contre l'oxydation . . . . .	119
2		Le graphène : un filtre à spin . . . . .	120
	2.1	Intégration de la nouvelle électrode dans une jonction tunnel verticale . . . . .	120
	2.2	Caractérisation électrique . . . . .	121
	2.3	Caractérisation magnétique . . . . .	122
	2.3.1	Signal de spin de la jonction . . . . .	123
	2.3.2	Interprétation de la magnétorésistance négative . . . . .	124
3		Déposition de barrières par ALD . . . . .	126
	3.1	Principe et avantages de l'ALD . . . . .	126
	3.2	Fabrication de la barrière tunnel . . . . .	127
	3.2.1	Conditions expérimentales . . . . .	127
	3.2.2	Impact du procédé ALD à base d'ozone sur le graphène . . . . .	129
	3.2.3	Des barrières continues jusqu'à 6Å . . . . .	130
	3.3	Caractérisation électrique . . . . .	131
	3.4	Signal de spin de la jonction avec barrière tunnel réalisée par ALD . . . . .	132
4		Cas de la monocouche de graphène sur le nickel . . . . .	133
	4.1	Fabrication de l'électrode . . . . .	134
	4.2	Etude XPS . . . . .	134
	4.3	Caractérisation électrique et magnétique . . . . .	135
5		Comparaison aux autres études . . . . .	136
6		Conclusion . . . . .	136



---

## Merci merci merci...

---

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à Yohann Coraux et Jean Luc Duvail pour avoir accepté d'être rapporteurs de mon manuscrit de thèse. Je remercie Philippe Dollfus pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse et enfin, je remercie également à Mair Chshiev et Albert Fert pour avoir accepté de participer à mon jury. Merci à tous pour l'intérêt que vous avez porté à mon travail.

L'Unité Mixte de Physique CNRS/Thales est un havre de paix qui vous laisse libre de déployer vos ailes dans la direction qui vous chante et l'esprit qui y règne ne peut que déteindre sur vous. La bienveillance, la gentillesse, la liberté, l'humour, la compétence, quelle chance ai-je eu de pouvoir évoluer dans un tel environnement !

Je voudrais remercier ici tous ceux qui ont rendu ces 3 années inoubliables.

Tout d'abord, ceux qui rendent cette harmonie possible : les deux Fred. Vous êtes les hommes de l'ombre qui font en sorte que les thésards s'épanouissent, un énorme merci pour cela ! Sans oublier Christine et Anne, que ferions-nous sans vous ? Vous êtes exceptionnelles ! Avec vous tout est simple, vous mettez de l'huile dans tous les rouages, et en plus avec bonne humeur. Votre porte est toujours grande ouverte, quelle chance de vous avoir eues !

Ensuite, je souhaiterais remercier celui grâce à qui j'ai découvert ce labo : Bruno ! Merci de m'avoir accueillie en stage, ce fut un réel plaisir d'être ta stagiaire quand tu étais thésard, puis ta thésarde quand tu étais post-doc. C'est un bonheur de travailler avec toi qui es toujours de bonne humeur. Tu réfléchis autant au graphène qu'au bien-être de ton entourage (super, quand on travaille sur le graphène et qu'on est dans ton entourage). Pour tous ces bons moments, que ce soit devant HC, aux réunions Grafol, autour d'un kit-kat ou d'une bonne quiche, merci.

Et celui qui a fait que j'y suis revenue : mon directeur de thèse, Pierre. Quelle chance mais alors quelle chance de t'avoir rencontré. Il est impossible de résumer en quelques mots tout ce que tu m'as apporté. Un condensé de gentillesse, bien-

veillance et compétence! Merci pour ta présence, tant pour ma thèse que pour le reste, merci de m'avoir fait confiance en m'envoyant aux conférences, j'y ai appris tellement! Merci de m'avoir montré ta philosophie, de m'avoir montré qu'on ne pouvait pas tout contrôler mais que ce n'était pas grave, bien au contraire. Merci d'avoir fait rouiller mon armure...

Et bien évidemment, le reste du labo :

Merci Albert d'avoir non seulement fait partie de mon jury de thèse mais aussi plus généralement merci pour ta disponibilité, ta gentillesse, ton humilité. J'ai beaucoup apprécié nos interactions, tu es un vrai exemple, et l'esprit bienveillant qui règne dans le labo te doit beaucoup.

Merci Madjid! Merci de m'avoir encadrée, toujours avec bienveillance et bonne humeur! Tu as toujours eu ta porte ouverte et c'était toujours intéressant de discuter avec toi. Merci pour ces bons moments, que ce soit dans un steak house à Chicago, dans ton bureau ou en salle café.

Merci Cyrile, quelle joie de faire les dépôts en début d'après-midi en ta compagnie! Tu me fais rire avec ton patois, j'adore ta bonne humeur et en plus avec toi les dépôts c'est carré, ça marche et ça marche! Tu sécurises les thésards, on peut discuter de plein de sujets et c'est toujours très agréable.

Merci Eric! Tu es bien plus que le roi du bricolage propre (avant de te connaître, je ne savais pas que c'était possible!), tes grandes qualités humaines sont inestimables. Merci de m'avoir écoutée et conseillée, tu es bienveillant et je sais que je peux compter sur toi. Vraiment merci.

Merci Karim! Que de discussions en salle blanche ou devant des images AFM! Tu es non seulement super compétent (je ne cesse de répéter que je connais l'ingénieur le plus gradé de France), mais tu as toujours fait attention à mon humeur, ton « MBiiiiii » toujours lancé de l'autre côté du couloir me manque désormais. Mlle Peel te remercie pour ces 3 belles années à tes côtés.

Merci Danièle! J'ai énormément appris à ton contact, tes conseils pour les lithos étaient précieux. Toujours de bonne humeur, on a vraiment passé de bons moments en salle, propices aux confidences, vraiment merci!

Faycal, tu es l'homme le plus sain et le plus gentil que je connaisse. Merci d'être venu me voir à mon concert, pour ta bonne humeur constante, tes paroles gentilles et pour tes macarons de fin de rédaction.

Merci Agnès! Ma meilleure copine de San Francisco! On a bien ri dans notre chambre d'estropiées, j'en garde vraiment un excellent souvenir, vivement qu'on se retrouve ensemble dans une autre conf! Tu es exceptionnelle!

Merci Richard! Toujours bienveillant et disponible, merci pour toutes ces fois où tu es venu m'aider à HC, c'est toujours très sympa d'interagir avec toi.

Merci Eva! Ma sister de thèse! Tu as toujours été là! Que ce soit pour s'occuper de mes papiers quand je suis en conférence dans des contrées lointaines, pour me

tendre un stylo quand un bel allemand me donne son numéro, ou me motiver à aller faire du canôe à Paris. Merci merci.

Merci Heejun ! J'ai beaucoup apprécié travailler avec toi et je te souhaite le meilleur en Corée ! Je viendrai t'y voir un jour pour sûr.

J'ai eu l'extrême chance aussi de partager mon bureau avec des gens supers.

Alice, Alice Alice !! Quelle chance ai-je eu qu'on ne me demande pas mon avis pour ton arrivée dans mon bureau ! Tu es EXTRA ! Si fraîche, j'ai adoré nos discussions « psycho », nos sorties musicales, nos fous rires, notre nouvel an ! Ton soutien m'a été essentiel en période de rédaction, et même à l'autre bout du monde tu as su trouver les mots justes. Merci de m'avoir fait découvrir ton monde !!

Merci Stéphan ! Que de discussions ! Toujours prête à m'aider pour l'organisation de mes soirées, à me préparer une crème appropriée, à m'écouter quel que soit le sujet, à m'aider en salle blanche, à me donner des chocolats c'était vraiment chouette de t'avoir dans le bureau.

Merci Nico ! En plus d'un bureau, on a partagé la même passion pour l'éducation ! On a bien ri ! Je te souhaite tout le bonheur du monde avec Laura et désormais le bel Alexis !

Merci Dédé ! J'ai aussi été ravie de partager ton bureau ! Tu es cool et relax, on peut parler de tout, tu donnes de bons conseils, et j'adore quand tu rigoles ! Merci pour ces bons moments !

Merci Ryan ! J'ai adoré les « MB, époque ?? », tes énigmes, tes conseils toujours pertinents à propos de tous les sujets, nos discussions musique... Tu es sensible, compréhensif, sportif, tu chantes super bien, tu joues de la guitare, du piano, tu aimes comprendre so don't think twice, it's alright !

Et il y avait aussi des gens supers dans les autres bureaux :

Merci Marta et Sergio, je vous adore ! Vous êtes toujours prêts à aider, merci pour ces longues discussions en voiture, vous êtes toujours de bonne humeur, muchas gracias para todo !

Merci au beau Julian aussi ! Merci d'être resté avec moi ce fameux vendredi soir où il fallait remplir l'Hélium, ou ce jeudi soir où l'azote ne voulait pas se remplir ! Merci d'avoir toujours eu ta porte ouverte, je sais que je peux compter sur toi ! Tu es un rock.

Merci João ! Quel bonheur ces joggings ensemble ! On a quand même réussi à y aller tous les dimanches SANS exception ! Courir 20 km aussi régulièrement il fallait le faire (ou peut-être a-t-on fait 20 km en tout... non un peu plus quand même). Merci pour ta bonne humeur constante, pour avoir gardé mes géraniums aussi, je t'adore !

Merci Sören ! Tous les matins, Sören vous dit bonjour avec son beau sourire, quel plaisir ! Pour tous ces bons moments, à Parme, dans la voiture devant (avec Eva derrière !), dans des soirées, merci !



Merci Olivier ! Un énorme merci de m'avoir dit que l'égalité primait en France tandis que ce qui importait les américains c'était plus la liberté, je le ressors désormais dans tous les diners mondains ! Plus généralement, avec ta grande culture, c'est toujours un plaisir de discuter avec toi, que ce soit physique ou autre !

Merci Nicolas ! L'homme le plus gentil du labo, toujours prêt à aider ! Toujours le sourire aux lèvres, le mot qui va bien, et en bonus, des chocolats sur mon bureau ! Nicolas tu es vraiment super ! Quelle joie de te voir rentrer au CNRS, c'était infiniment mérité !

Merci Fabian, alias Fu ! J'ai adoré manipuler à HC quand tu étais à Mi-champ, merci pour ta présence et ton écoute attentive !

Merci Juan !! Juan, on est arrivé en stage en même temps au labo, merci pour tout depuis le début ! J'ai un excellent souvenir de nos sorties ciné, des fois où on rentrait ensemble, « on ne dit pas hhhour mais our !! », des matchs de foot... Merci pour tous ces bons moments, je ne désespère pas de te parler un jour complètement en espagnol.

Merci Dan ! Merci de nous avoir fait découvrir les open mic ! Merci tout particulièrement pour cette conf à Boston, c'était vraiment trop bien, on peut tout se dire, j'adore ! Promis je viendrai te voir un jour en Australie.

Merci Laura ! Laura, merci pour tous ces moments filles avec Stéphan dans le bureau, merci de nous faire découvrir ton monde de la moto, et surtout un énorme merci de m'avoir montré qu'on pouvait être grande et porter des talons !

Merci Edouard, nos sorties Piano Vache et moments baskets restent un excellent souvenir de ma thèse.

Et enfin, un gros kiss (pour reprendre le roi belge !) à la relève : Mathieu (j'espère te recroiser à Bessy), Sophie la plus jolie, Maëlis, David, Steven, Romain, Constance, Martin, et mon talentueux stagiaire Benjamin... Bon courage et surtout profitez un max !

Merci Julie, Sophie, Manu, Cécile, Rozenn, Jean-Marie, Steef, Vincent ! Que ce soit lors d'une conf ou un concert, à la cantine, au détour d'un couloir, j'ai apprécié nos discussions !

Même en dehors de l'UMR, on trouve des gens très sympas.

Merci Odile et Stéphane ! Quel bonheur de travailler avec vous ! Toujours de bonne humeur, de bonne volonté, avec de bons mots, et surtout, surtout, une passion partagée pour la fabuleuse Kate Middleton !! Je tiens aussi à souligner ici tous les efforts de Stéphane, toujours prêt à relever le défi de lithographies compliquées, ou de machine capricieuse après une coupure de courant ou une fuite d'eau ! Merci pour ta ténacité ! Merci Odile pour toutes ces discussions autour d'un chocolat chaud, tu sais que je t'adore !

Plus généralement, un énorme merci à la plateforme de TRT, Shailendra, Gaëlle, Paolo, Didier, Raphaël, Bernard, Martine, Yannick, Frédéric, Giuseppe...

Quel groupe sympa ! J'ai adoré nos interactions.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement mes amis « en dehors du labo » !

Merci Marie-Laure pour tous ces bons moments ( « Bons moments alors ! » ) , ces brunchs, ces sessions sushis (pas de soushis !), ces Whole food salads, ces hammams, ces sessions « mots fléchés » (Merci Estelle !) dans la piscine à Marrakech, à Chicago, en Californie ou à Paris ! Merci pour ton soutien aussi, en plus d'être super drôle aux moments opportuns, tu sais être là quand il le faut !

Merci Magali, ma talentueuse copine littéraire ! Merci pour tous ces excellents moments toujours détendus, à Meudon (je suis chez toi chez moi bisous Marie-Lorraine d'ailleurs !), ou à Champs ! Tu as une ouverture d'esprit rare et très chère à mes yeux. Merci d'être là depuis plus de 15ans !

Merci Magic et Sophie ! J'adore notre trio, le ski avec vous c'est juste extraordinaire, même quand il ne fait pas beau ! Vous mettez la bonne ambiance partout où vous passez ! Surtout ne changez pas !

Merci Emilie ! Tu as clairement une contribution non nulle à ma thèse ! Emilie a accepté de faire le taxi entre un village reculé de Bretagne et Brest pour qu'après le baptême de ma filleule le dimanche à 11h je puisse me rendre à Amsterdam le soir pour prendre le 1er vol pour San Francisco le lendemain et arriver 1h avant mon topo le lundi à San Francisco ! Merci ! Merci aussi d'avoir toujours été là, en agreg, à Erquy, à Dracy tout ça tout ça !

Merci Scu ! Nos ballades de nuit à Paris à refaire le monde font partie de mes plus beaux souvenirs là-bas, je sais que je peux compter sur toi, you rock, like you really rock !

Etienne, ce manuscrit te doit beaucoup ! Il ne se serait jamais fini dans d'aussi bonnes conditions sans toi ! Merci pour cette soirée topchef, et plus généralement merci d'être toujours présent pour moi, j'adore refaire le monde avec toi, tu es ma force tranquille.

Merci Julie ! Ma presque voisine de la rue Brézin, quel bel hasard de se retrouver à habiter à 500m, comme 20 ans auparavant . On a la chance de s'entendre toujours aussi bien, j'ai l'impression qu'on a grandi ensemble ! Tu es comme une sœur pour moi.

Merci Caro ! Ma super voisine ! Le hasard a voulu qu'on emménage en même temps, on a mis du temps à se parler vraiment mais alors quand on a commencé on est devenue colloc ! Tu es extraordinaire, toujours dispo et de bonne humeur, quelle chance que tu n'aies pas eu de machine à laver !

Merci les girls de Lyon : Agnès, Inès, et Jordane. J'adore notre quatuor, on peut parler de tout, on s'aime comme on est, love you girls.

Merci Clémence ! Si tu savais comme le fait de m'avoir désignée marraine de Julie m'a touchée ! Tu es vraiment ma grande copine (même si c'est plutôt moi ta grande copine), et je suis ravie qu'on puisse désormais partager nos déboires

d'émigrées anglaises ! (Mais où est la pâte feuilletée for god's sake ?? !)

Pauline et Julien ! Ce week-end à Eindhoven fait parti de mes meilleurs week-end de thèse ! Merci Pauline pour toutes ces sessions skype, j'adore nos discussions et nos fous rires. Merci de m'avoir fait l'honneur d'être témoin de votre mariage.

Merci Pierre mon co-pupitre de violoncelle à l'orchestre d'Orsay, grâce à toi, j'ai repris ce bel instrument ! C'était chouette le mardi ! (A part que tu copiais toujours sur moi et que ça me mettait une sacré pression, sans compter Martin qui croyait que c'est moi qui te déconcentrait !). La Corse avec toi c'était vraiment top aussi ! Merci pour ta bonne humeur constante !

Tout ceux que je voudrais remercier et que j'oublie. Que l'on se soit rencontré en conf, à l'école ou dans un bac à sable, sachez que vous êtes important à mes yeux : Claire B., Clément T., Clément R., Baptiste, Léa, Arnaud, Claire C., Alizée, Thomas M., Stijn, Bruno T., Hakim, Renaud, Diane L., Luc, Clément B., Camille, Maud, Diane R., Charlotte, Lia, Mathieu, Clément et Julie, Romain D., Sylvain et Catherine, Olivier et Djamila. . .

Merci aussi aux enseignants marquants que j'ai croisés lors de mon parcours : que Mme Klein, Mme Arnoud, M. Bouquerel, Mme Castellan, Mme Champiot, Mme Courrèges, M. Cheymol, Mme Beauvais, M.Gil, M. Plouhinec soient ici remerciés pour leurs extraordinaires pédagogie et humanité.

Merci aussi à mon nouveau labo à Cambridge ! Thanks for your warm welcome Sabina, Andrea, Lorenzo, Santiago, Ruizhi, Philipp, Jack (but who is Check ??), Stefan and Stephan ! And a very special thanks to Rob and Kate ! Thanks for making things as easy as possible for me, and for making me feel at home at your place !

Un énorme merci aussi à ma famille :

Ceux que je considère comme ma famille : Daniel et Elisabeth ! Merci d'avoir toujours été là, vous êtes exceptionnels, un énorme merci pour toutes ces vacances à Aix, ces moments musicaux, ces diners parisiens. Merci de m'avoir toujours suivie, et de vous soucier de moi, je vous adore !

Un merci aussi tout particulier à Alain et Nicole. Merci pour votre présence ! Alain, merci de t'être aussi bien occupé de nous quatre, tes séjours à la maison ont toujours été une fête pour moi. Tu n'aurais pas pu mieux honorer ta promesse et je ne te remercierai jamais assez pour cela.

Cette thèse aura aussi vu l'émergence d'un sacré phénomène : le clan des cousines ! Tout le monde se perd entre ma cousine de Londres, de Mulhouse, celle qui va être médecin...

Merci Nadine et Jean (oui Jean je te mets dans les cousines ! ), you two are my rock ! Kensington Palace a pour moi été un paradis dans lequel je n'ai pas manqué de venir me ressourcer pendant ma thèse ! Merci de m'avoir écoutée, conseillée (sur la vie ou sur ma nouvelle robe L.K. Bennett !), merci de me prêter vos amis, vous

m'êtes très précieux, et je ne vous remercierai jamais assez de tout ce que vous m'avez apporté.

Merci Aurélie!! Chouchou, tu sais que je t'aime, merci pour tous ces moments de proximité, avec toi je suis la plus belle!

Sandrine, tu as toujours été un modèle pour moi, je suis toujours impressionnée par ton recul et ta finesse d'analyse et c'est toujours un bonheur de discuter avec toi, que ce soit autour d'une piscine à Mulhouse ou d'un dîner à Paris après un passage chez le traiteur italien. Je peux compter sur toi et tu mérites le meilleur.

Mes grands frères Antoine et Nicolas! Il n'y a pas de mots pour décrire le lien entre nous! Un énorme merci d'être venus le jour de la soutenance, merci pour votre amour incondicionclown, merci pour ces moments où on se regarde un sourire en coin, merci de m'avoir désignée témoin ou marraine, merci pour tout! Je vous aime fort.

Merci Séverine et Louise pour les bons moments qu'on passe quand on est tous réunis, et plus généralement un grand merci de rendre mes frères heureux!

Une pensée aussi pour mon papa, qui en peu de temps a réussi à me transmettre non seulement son goût des sciences mais aussi sa joie de vivre et son humour. 12 ans ce n'est pas beaucoup mais heureusement la qualité a ici remplacé la quantité et nos nombreux moments de complicité sont précieusement gardés dans ma mémoire.

Enfin, last but not least : Maman. J'ai l'extrême chance d'avoir une maman extraordinaire qui compte parmi ses nombreuses qualités le courage, la gentillesse, la bienveillance, la finesse, l'intelligence, la compréhension, la douceur, la patience, la confiance, l'humour, la stabilité! Merci d'avoir tenu bon, merci de t'être levée tous les matins, merci pour ta confiance, merci pour ton éducation à la fois libre et guidée et si j'en arrive aujourd'hui à écrire des remerciements de thèse, c'est grâce à toi! Merci de m'avoir fait découvrir la musique et merci pour ces moments de complicité autour de problèmes de maths ou de longues discussions jusque tard dans la nuit. Quel bonheur! Merci de m'avoir laissée prendre mon envol quand j'en avais besoin, merci de veiller à mon bonheur, et plus généralement, un infiniment grand MERCI. Maman, je te dédie bien évidemment cette thèse.



---

## Introduction

---

L'électronique de spin (ou spintronique) est un domaine qui vise à mettre en avant le spin comme vecteur de l'information. Si aujourd'hui les applications de ce domaine sont largement distribuées, on retrouve notamment des dispositifs de spintronique dans les têtes de lecture de disques durs, les mémoires magnétiques non volatiles à accès aléatoire (MRAM) et les capteurs magnétiques, on voit néanmoins que ces principales applications concernent le stockage de l'information. Afin d'aller vers le traitement de l'information, au travers d'architectures plus complexes de logique de spin, on va avoir besoin d'une plateforme dans laquelle on sera capable d'injecter, propager, détecter et éventuellement manipuler une information de spin sur des distances macroscopiques. C'est dans ce contexte que le graphène a été introduit en spintronique soutenu par des résultats prometteurs obtenus sur des nanotubes de carbone. En effet, le graphène est censé combiner les propriétés intéressantes de fortes mobilités et de long temps de vie de spin (lié au faible couplage spin-orbite) tout en présentant l'avantage d'être intégrable à grande échelle. Lors de ma thèse j'ai ainsi tout d'abord commencé par étudier le potentiel du graphène comme canal de spin avant de voir s'il pouvait apporter d'autres solutions pour la spintronique.

Ce manuscrit de thèse se divise en 3 chapitres. Un premier chapitre général servira d'introduction décrivant de manière succincte les concepts repris par la suite. Il sera suivi d'un chapitre sur le graphène comme canal pour l'information de spin, son étude sous différentes conditions d'injection/détection et enfin la mise en avant de son potentiel en grande surface. Le dernier chapitre concernera, lui, une nouvelle voie pour le graphène en spintronique : le développement d'un nouveau type d'électrodes ferromagnétiques utilisant le graphène comme membrane imperméable (à l'air, en solution...) et ayant des propriétés de filtre à spin. Nous verrons son application concrète à la protection des électrodes ferromagnétiques lors de procédés oxydants tels que l'atomic layer deposition (ALD). Ces chapitres

sont détaillés ci-après :

Dans le **chapitre I**, j'introduis les différentes techniques d'obtention du graphène et les notions de spintronique nécessaires à la compréhension des expériences menées par la suite. Je m'attarde ici sur les moyens d'obtention de graphène à grande échelle : le graphène épitaxié sur carbure de silicium SiC étudié depuis le début des années 2000 et le graphène déposé par Chemical Vapor Deposition (CVD), développé plus récemment. Je présente ensuite les notions de base de spintronique sur la magnétorésistance tunnel, en présentant rapidement le modèle de Jullière et ses limites.

Dans le **chapitre II**, je m'intéresse au graphène en tant que plateforme pour propager un courant polarisé en spin. Je décris tout d'abord dans ce chapitre les principales techniques de mesure de vannes de spin latérales, en insistant sur l'importance de la barrière tunnel pour se placer dans les conditions appropriées à la mesure des propriétés intrinsèques au graphène. Je présente ensuite mes résultats. Je commence avec mes résultats sur graphène épitaxié, dans lequel nous avons réussi à propager un courant polarisé en spin créé soit grâce à un injecteur  $Co/Al_2O_3$ , soit par effet Hall de spin dans du platine. Je présente ensuite mes résultats sur graphène CVD monocouche dans lequel j'ai pu expérimenter une nouvelle barrière tunnel : le nitrure de bore hexagonal.

Dans le **chapitre III**, je m'intéresse à l'utilisation du graphène comme membrane pour protéger une électrode ferromagnétique de l'oxydation. Je montre tout d'abord qu'une monocouche de graphène suffit à empêcher l'oxydation d'une électrode de nickel et qu'un filtrage de spin intéressant apparaît à l'interface Ni/Graphène. Je valide ensuite l'ensemble de ce potentiel en montrant qu'on peut utiliser une technique oxydative de dépôt tel que l'Atomic Layer Deposition (ALD) sans endommager les propriétés de l'électrode ferromagnétique Ni+Graphène.

# CHAPITRE I

---

## Le graphène et la spintronique

---

### 1 Du graphène grande surface pour la spintronique

On peut situer les débuts du graphène en 2004, avec le graphène épitaxié grande surface développé à Georgia Tech en collaboration avec l'Institut Louis Néel et le graphène exfolié, dont une méthode simple d'obtention a été proposée par Geim et Novoselov de l'université de Manchester. Cette méthode simple a notamment rendu son étude abordable à de nombreux laboratoires expliquant le nombre croissant de publications à son sujet depuis 2004.

Dans cette partie, je vais tout d'abord aborder brièvement les développements du graphène exfolié, avant de me consacrer plus spécifiquement aux techniques d'obtention du graphène grande surface, que j'ai utilisé pendant ma thèse. On verra que selon les techniques d'obtention du graphène, celui-ci n'a pas les mêmes propriétés, notamment en terme de mobilité et de type d'empilement des couches.

#### 1.1 Les débuts du graphène : le graphène exfolié, un graphène abordable mais dont l'exploitation est laborieuse

En 2004, Geim et Novoselov ont mis en évidence une technique simple d'obtention du graphène par exfoliation mécanique [1]. Cette technique consiste à poser un morceau de scotch sur un cristal de graphite (ce qui revient à mettre du graphite sur le scotch) puis à le tamponner plusieurs fois sur le substrat sur lequel on veut déposer le graphène. En grande majorité, on déposera à plusieurs endroits un empilement de couches mais statistiquement, à certains endroits sur la surface, on ne déposera qu'une monocouche. On aura alors isolé du graphène. Le principe est illustré dans la figure I.1a).

On peut souligner que cette technique simple n'aurait jamais eu autant de succès si elle n'avait pas été combinée à une autre idée astucieuse : la localisation



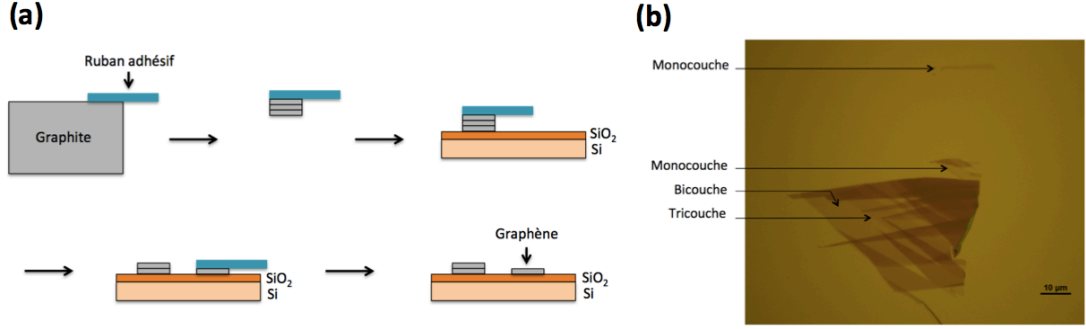


FIGURE I.1 – a) Schéma illustrant le principe de l'exfoliation mécanique du graphène. b) Photo du substrat de  $Si/SiO_2$  après exfoliation du graphène. Grâce à une épaisseur optimisée de la silice, on peut voir une monocouche isolée et un massif graphitique

par microscope optique des couches de graphène grâce à une épaisseur de  $SiO_2$  (située sous le graphène) optimisée. Sur le principe du Fabry-Pérot, on peut en effet, en partant des indices du silicium  $n_{Si} = 5.6 - 0.4i$ , de la silice  $n_{SiO_2}(400nm) = 1.47$ , et du graphite  $n_{graphite}(\lambda) = 2.6 - 1.3i$ , calculer l'épaisseur optimale de  $SiO_2$  qui rend les interférences constructives à la sortie d'une monocouche atomique de carbone [2].

Sur la fig I.1b), on peut voir une photo du substrat après exfoliation de graphène. On peut repérer le nombre de couches grâce au contraste optique, le contraste le plus faible correspondant au cas d'une monocouche. On voit que si par endroits on a bien une monocouche, à d'autres endroits, on a un nombre de couches plus élevé, allant jusqu'au massif graphitique. On aperçoit ici une première difficulté liée au graphène exfolié : il va falloir redéfinir la géométrie des dispositifs à chaque nouvel échantillon afin d'éviter les massifs graphitiques pour que les amenées de courant ne se court-circuitent pas entre elles.

Le graphène obtenu a alors typiquement une mobilité entre 1000 et 10000  $cm^2/Vs$ . Des mobilités plus élevées ont été atteintes, mais elles nécessitent de nombreuses étapes de nettoyage et de transfert sur d'autres substrats. La petite taille des feuillets obtenus (typiquement  $1\mu m$  par  $10\mu m$ ), leur petit nombre (en moyenne 3 à 4 monocouches de graphène isolées par  $cm^2$  de wafer) ainsi que leur distribution aléatoire à la surface du substrat rend l'étude du graphène laborieuse et toute exploitation industrielle compliquée. Néanmoins, de nombreuses propriétés intéressantes de ce matériau ont été mises en évidence sur du graphène exfolié, comme par exemple l'effet tunnel de Klein ou l'effet Hall quantique fractionnaire [3] [4].

Les premiers échantillons de spintronique sur graphène ont été réalisés avec du

graphène exfolié [5]. L'idée serait à présent de réussir à travailler avec du graphène grande échelle, dont l'étude est plus systématique et qui est plus à même d'être un jour intégré à l'échelle industrielle. Pendant ma thèse, j'ai travaillé sur deux types de graphène grande échelle : le graphène épitaxié sur carbure de silicium, et le graphène obtenu par CVD. Dans la suite, je présente ces deux techniques de synthèse de graphène.

## 1.2 Le graphène épitaxié

L'idée est ici de chauffer un cristal de carbure de silicium pour sublimer les atomes de Si et laisser les atomes de carbone se réarranger sous forme de graphène à la surface. Le graphène épitaxié sur SiC a tout d'abord été observé par Van Bommel et al. en 1975 [6]. Dans cette étude, les auteurs ont montré que le chauffage d'un cristal de carbure de silicium engendre la sublimation du silicium qui laisse derrière lui une surface riche en atomes de carbone. Une étude LEED (pour Low-Energy Electron Diffraction) révèlent que ceux-ci se réarrangent sous forme graphitique. On peut noter que sur la face Si, ils ont observé de fines couches graphitiques jusqu'à la monocouche qu'ils appellent alors "monocouche de graphite". Cette étude a été suivie par d'autres études [7] [8] [9] [10] [11], parmi lesquelles des monocouches de graphène sont aussi identifiées. Il ressort par ailleurs de ces études que la croissance de graphène est clairement différente entre les deux faces du SiC.

Dans la suite, je présente plus précisément le principe de la croissance de graphène par épitaxie puis je détaillerai les différences entre le graphène obtenu sur la face Si et sur la face C.

### 1.2.1 Principe de la croissance

Sur la figure I.2, on peut voir le principe de la croissance effectuée par l'équipe de Georgia Tech/Institut Néel, pionniers sur le graphène épitaxié.

A ses débuts, la croissance de graphène épitaxié était réalisée sur un cristal de carbure de silicium dans de l'ultra-vide, résultant en un taux de sublimation élevé du Si et en une croissance éloignée de l'équilibre thermodynamique. Des couches de mobilité excédant  $10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ont pu être obtenues ainsi [13]. Depuis 2003, le groupe de Heer/Berger développe une nouvelle technique dite "CCS" pour "Confined Controlled Sublimation" [12]. Le principe est ici de limiter l'évacuation des atomes de Si, pour maintenir une pression partielle élevée, ce qui résulte en une croissance de graphène proche de l'équilibre thermodynamique entre le substrat de SiC et la vapeur de Si. Pour contrôler le taux de sublimation du Si, deux moyens sont combinés : le premier consiste à introduire une fuite dans la cavité qui contrôle l'évacuation des atomes de Si, et le second consiste à introduire dans la cavité un gaz inerte tel de l'argon, qui ralentit la sortie des atomes de silicium via la fuite. A

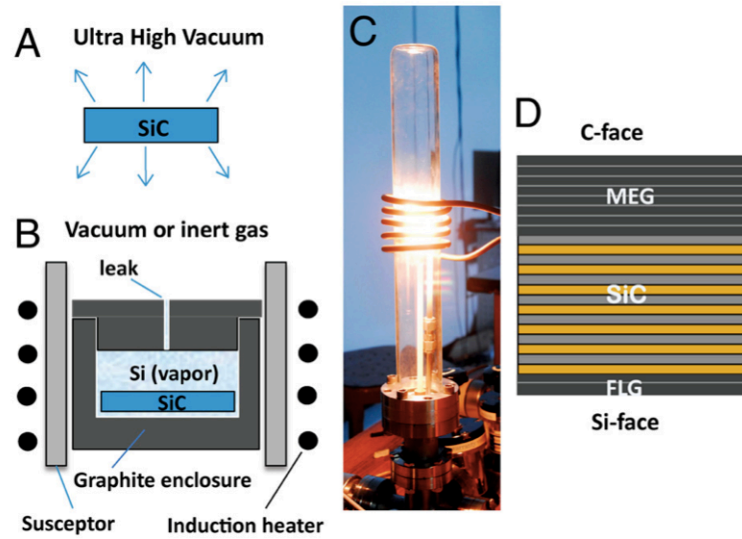


FIGURE I.2 – A) Dans le cas où le substrat de SiC est chauffé dans l’ultravide, le silicium sublimé n’est pas confiné et cela résulte en une croissance de graphène rapide et loin de l’équilibre thermodynamique. B) Montage expérimental utilisé par l’équipe de Georgia Tech/Institut Néel. Le carbure de silicium est chauffé jusqu’à 1300 °C dans une cavité qui confine les atomes de Si, ce qui résulte en une croissance proche de l’équilibre thermodynamique. Le taux de croissance est contrôlé par la taille de l’ouverture de la fuite. C) Photo du four à induction dans lequel a lieu la croissance. D) La croissance de graphène a lieu sur les deux faces du substrat. Le graphène de chaque face a des propriétés différentes. Figure tirée de [12].

1500 °C, la pression partielle de Si est de  $1.7 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$ . Il faut alors typiquement 1 minute pour former une monocouche de graphène sur la face C de SiC à 1500°C, sans argon.

Suite à ce processus, on observe la croissance de graphène sur les deux faces du cristal de SiC. On va à présent voir que ces deux croissances sont très différentes.

### 1.2.2 Graphène sur la face Si

Dans cette partie, on va voir les trois principales caractéristiques du graphène sur la face Si : la croissance de la monocouche est maîtrisée, l’empilement des couches est celui du graphite, dit "empilement Bernal" (c’est à dire que les couches sont tournées entre elles de 60°, ce qui revient à un empilement de type ABA) et le graphène suit les marches du substrat de Si.

Sur la face Si, il a été observé que le graphène se forme bien plus lentement

que sur la face C [14]. Ainsi, il est plus facile d'obtenir et de maîtriser la croissance d'une monocouche de graphène sur la face Si. On peut d'ailleurs noter que Van Bommel l'avait observée dès 1975 [6]. La figure I.3a) montre une image STM d'une monocouche de graphène obtenue sur la face Si.

Par ailleurs, des mesures ARPES (pour Angular-Resolved Photoemission Spectroscopy) ont montré que la monocouche de graphène sur la face Si présente une structure de bande en cône de Dirac, que la bicouche de graphène possède une structure de bande parabolique et qu'enfin, si on augmente le nombre de couches, on aboutit à la structure de bande du graphite [15], ce qui est cohérent avec l'empilement Bernal des couches.

Enfin, les couches de graphène formées suivent les marches formées par le substrat de SiC tel un tapis, comme le schématise la figure I.3b).

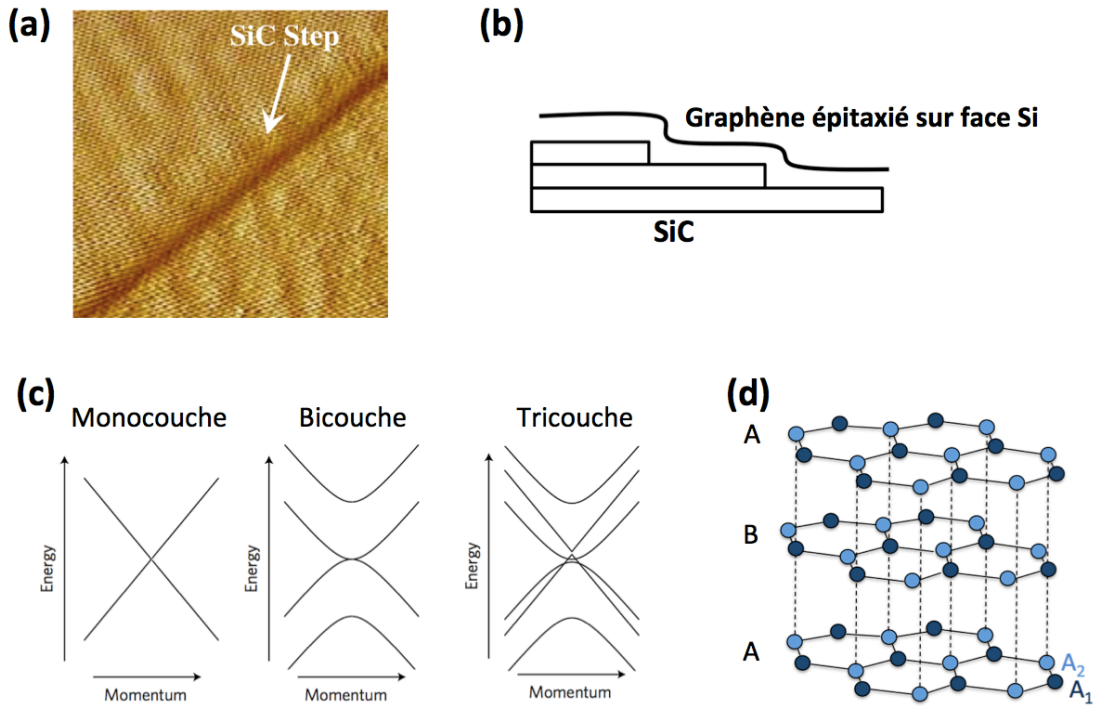


FIGURE I.3 – Figures tirées de [14] [16] a) Image STM (acquise à  $-0.2V$ )  $100\text{\AA} \times 100\text{\AA}$  qui montre qu'une feuille de graphène croît sur une marche du substrat de SiC et suit celle-ci. b) Schéma montrant que la feuille de graphène suit le substrat dans la croissance de graphène sur la face Si c) Structure de bande de la monocouche, bicouche et tricouche dans le graphène épitaxié face Si. Cette structure de bande est identique à celle du graphite. Figure tirée de [17]. d) Schéma montrant l'empilement Bernal, de type ABA, où les atomes de la 3ème couche se situent exactement au dessus des atomes de la première couche.

La mobilité des couches de graphène sur la face Si varie entre 500 et 2000  $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}$  [12] et la rugosité de la surface est de l'ordre de 0.2 Å [14]. Par ailleurs, il existe entre le substrat de SiC et la première couche de graphène une couche isolante, riche en carbone, appelée "buffer layer".

### 1.2.3 Utilisation

Le graphène sur la face Si a été très vite exploité. En 2008, Lin et al. [18] présentent des transistors RF intégrés à grande échelle avec une fréquence de coupure record de 100GHz. Une photo de ces transistors est présentée en figure I.4.

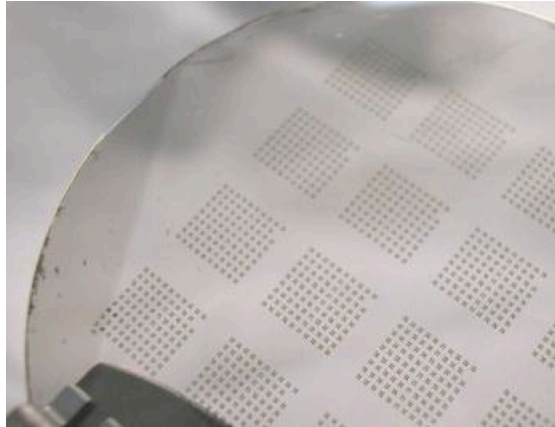


FIGURE I.4 – Photo d'un ensemble de transistors à effet de champ utilisant le graphène face Si comme canal. Ces dispositifs sont fabriqués sur un substrat de 2 pouces. Figure tirée de [18]

Nous avons travaillé pendant ma thèse sur le graphène face C, dont on va voir les propriétés intéressantes juste après. En revanche, on verra dans l'état de l'art que l'équipe de Bart Van Wees à Groningen a essayé de réaliser des dispositifs de spintronique avec du graphène face Si, obtenant sur ce système des résultats mitigés.

### 1.2.4 Graphène sur la face C

Dans cette partie, on va voir qu'on obtient plus facilement des multicouches de graphène sur la face C. Comme leur empilement n'est pas Bernal, celles-ci sont découplées et conservent la structure de bande du graphène.

Des mesures ARPES (dont un spectre est montré en figure I.5d) ont révélé que la structure de bandes de multicouches sur la face C reste identique à la structure de bande d'une monocouche isolée [19], comme illustré sur la figure I.5c). Ceci provient de l'orientation relative des couches de graphène. En effet, des mesures LEED ont

montré qu'il existait un désordre rotationnel entre les couches de graphène : sur la face C, les multicouches ne se suivent pas selon un empilement Bernal. Du fait que l'angle de rotation entre les couches est différent de  $60^\circ$ , la symétrie entre les atomes  $A_1$  et  $A_2$  d'une maille élémentaire est rétablie, on ne peut pas distinguer au vu de son environnement un atome  $A_1$  d'un atome  $A_2$ . L'effet de cette symétrie est radical : chaque plan de graphène devient électroniquement équivalent à une seule couche de graphène isolée. Par conséquent, chaque couche de graphène est découplée de ses voisines, elle a la même structure électronique qu'une couche de graphène isolée, ainsi, ce n'est pas du graphite fin, mais bien du graphène multicouches.

Cependant, on peut noter que leur empilement n'est pas pour autant complètement aléatoire : il existe des angles de rotation privilégiés. Ces angles peuvent être mis en évidence par des mesures LEED [20].

Sur la figure I.5a), on voit une image AFM de graphène sur la face C. Les couches suivent là aussi les marches dessinées par le substrat, comme le schématise la figure I.5b).

La mobilité mesurée par le groupe de Heer/Berger des couches de graphène sur la face C est de  $27000\text{cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  [21]. Des mesures de diffraction par rayon X révèlent que sa rugosité est inférieure à  $0.05A$  [22].

### 1.2.5 Conclusion

On vient de voir que le graphène épitaxié sur face C présente de multiples avantages : c'est un graphène grande surface qui possède de très bonnes mobilités, une absence de buffer layer susceptible de piéger des charges, et une nature multicouche découplées qui induit à la fois un effet d'écrantage vis à vis du substrat et de l'environnement extérieur et qui permet de réduire les dommages créés par le dépôt d'un diélectrique ou d'un métal sur le graphène. Pour toutes ces raisons, j'ai travaillé pendant une partie de ma thèse sur ce graphène, avec des échantillons possédant entre 3 et 10 couches découplées et une mobilité mesurée de  $17000\text{cm}^2/Vs$ . J'ai montré qu'il était possible de propager une information de spin dans ce graphène sur plus de 100 microns [23].

## 1.3 Le graphène obtenu par CVD

Après la propagation d'une information de spin, l'objectif est de manipuler les spins dans le graphène. Dans cette perspective, l'avantage de l'écrantage des multicouches de graphène sur SiC devient ici un handicap. On peut en effet penser qu'il est plus facile de manipuler les spins par effet de proximité dans une monocouche. Pour cette raison, je me suis intéressée au graphène monocouche dont la croissance est réalisée par CVD.

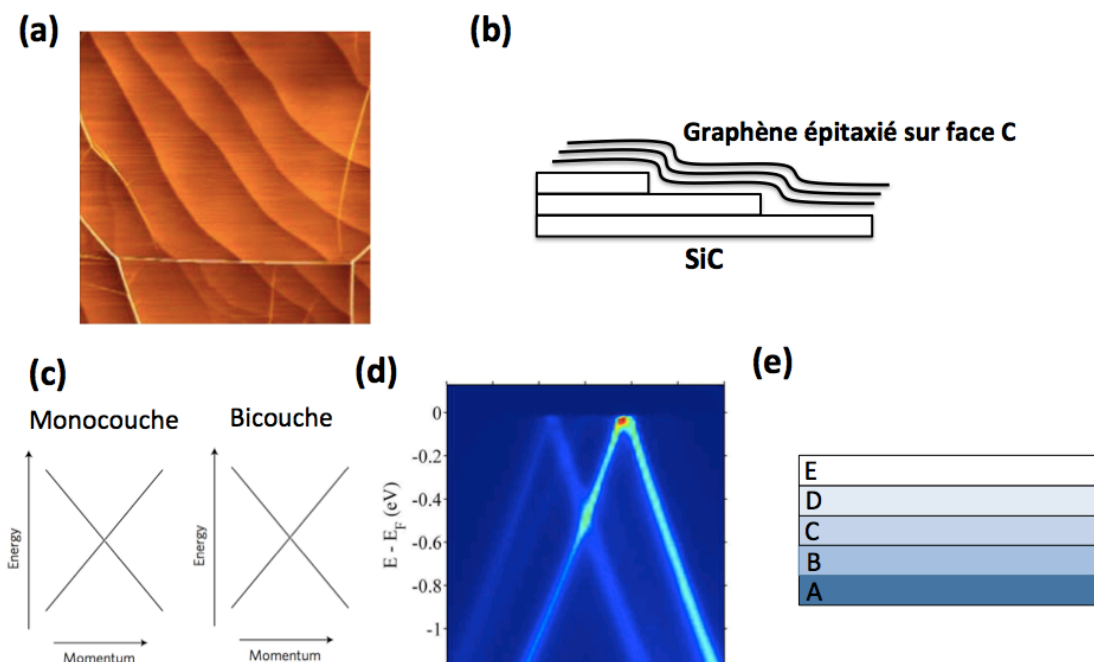


FIGURE I.5 – a) Image AFM de  $8\mu m \times 8\mu m$  de 10-12 couches de graphène face C. Figure tirée de [14] b) Schéma montrant que la feuille de graphène suit le substrat dans la croissance de graphène sur la face C. c) Schéma montrant que la structure de bande d'une monocouche est identique à celle d'une bicouche dans le graphène épitaxié face C. d) Structure de bande mesurée par ARPES de 11 couches de graphène sur la face C à 6K. Figure tirée de [19]. e) Schéma montrant que l'empilement des couches n'est ici pas de type ABA, comme le graphite. On a donc du graphène multicouches.

La déposition chimique en phase vapeur (ou CVD pour Chemical Vapor Deposition) catalytique de graphène est une alternative à l'épitaxie sur SiC pour produire un graphène grande surface. Via cette technique, il est possible de faire croître du graphène monocouche ou multicouche sur un métal de transition tel que le Cu ou le Ni. La grande particularité de ce graphène est qu'il est possible de le transférer sur le substrat de notre choix. Ainsi, la CVD catalytique apparaît comme une voie prometteuse et versatile pour synthétiser le graphène. Dans la suite, je présente le principe général de croissance de graphène par CVD, puis je décrirai les paramètres dont dépendent les mécanismes de croissance, avant de parler plus spécifiquement des deux cas que nous avons étudiés : la croissance sur Cu et la croissance sur Ni. Enfin, je présente brièvement deux applications montrant le potentiel du graphène CVD.

### 1.3.1 Principe de la croissance

La croissance fait ici intervenir deux acteurs : un catalyseur, qui est ici un métal de transition tel que le Cu, Ni, Pt, Co, Au, Fe, Ru, Ir, Pd, Rh, Re... et un précurseur, qui correspond à la source de carbone qui va alimenter le graphène. Parmi les précurseurs couramment utilisés, on trouve le méthane, l'éthylène et le benzène.

La procédure totale de croissance de graphène par CVD est la même pour tous les catalyseurs. On chauffe celui-ci jusqu'à la température de croissance, puis on injecte les précurseurs, la croissance a lieu à température constante, puis on diminue la température jusqu'à température ambiante. La figure I.6a) schématise ces 4 étapes.

On obtient par cette technique des feuilles de graphène sur des wafers pouvant aller jusqu'à 3 pouces. Ces feuilles peuvent être transférées sur le substrat de notre choix. Sur la figure I.6c), on voit une feuille de graphène transférée sur un substrat  $Si/SiO_2$ .

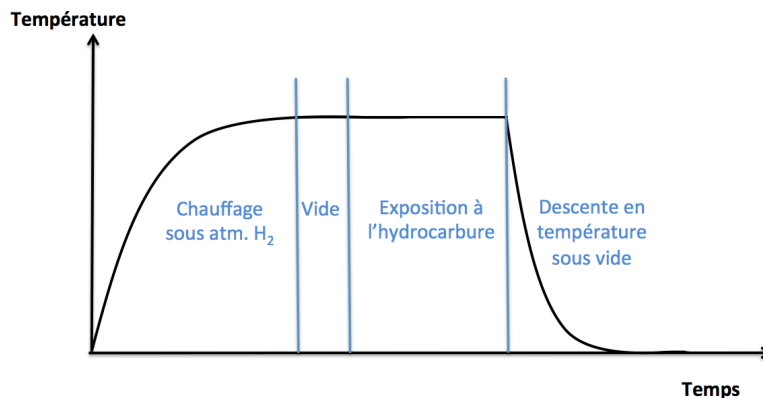


FIGURE I.6 – Schéma montrant le profil général de température en fonction du temps lors d'une croissance de graphène par CVD

### 1.3.2 Mécanismes de croissance

Les mécanismes de croissance dépendent du catalyseur, du précurseur et des conditions de croissance.

C'est notamment la solubilité en carbone du catalyseur qui joue un rôle. Si le métal de transition a une forte solubilité en carbone (comme le Ni), alors en fin de croissance, en plus du graphène formé à la surface du catalyseur, on va trouver du carbone dissous dans le métal. Or, on sait que la solubilité en carbone du métal diminue si on réduit la température. Ainsi, quand on diminue la température



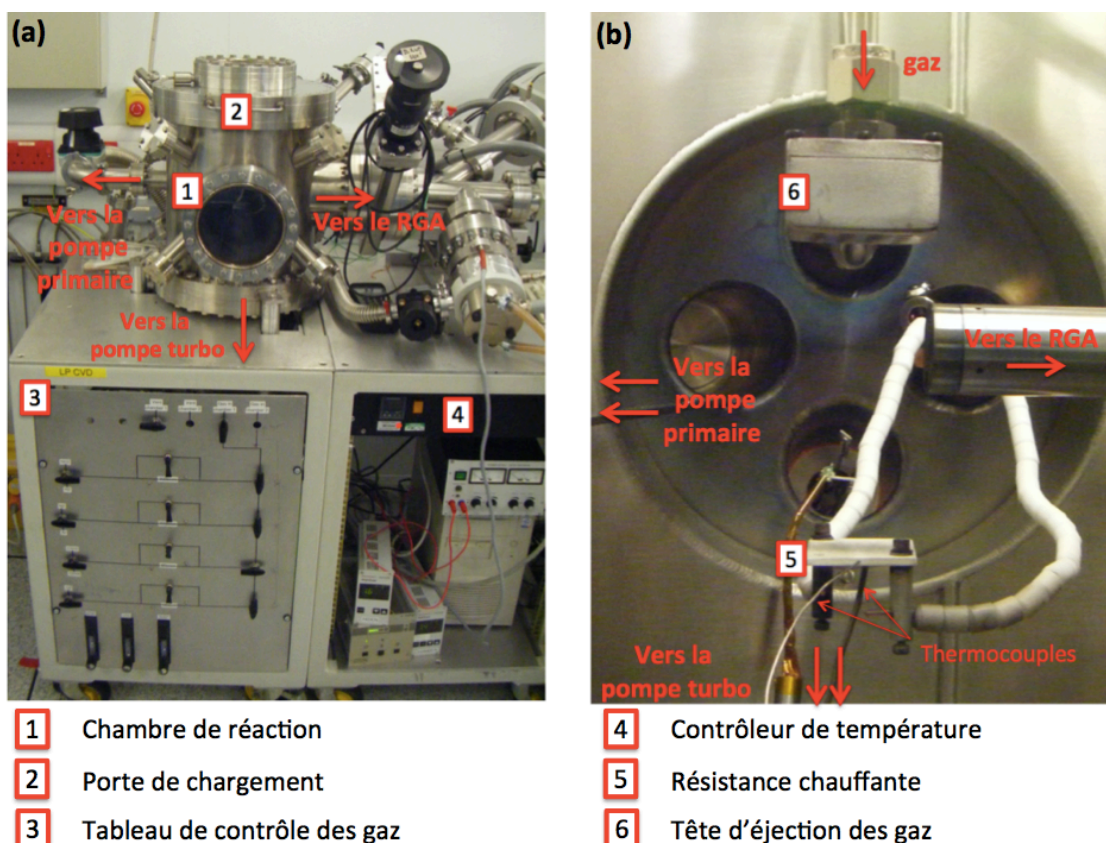


FIGURE I.7 – a) Photo montrant le montage expérimental de la croissance par CVD. b) Photo montrant la chambre de réaction de la croissance CVD. RGA signifie ici "Residual Gas Analyser".

jusqu'à température ambiante, les atomes de carbone dissous dans le substrat vont en être évacués et vont se réarranger sous forme de graphène à la surface et on va observer la formation de couches supplémentaires de graphène. Par conséquent, on comprend qu'il semble plus difficile de produire une monocouche de graphène avec du Ni, dans lequel la solubilité à  $1000^{\circ}\text{C}$  est de 2,03% qu'avec du Cu, qui a une solubilité en carbone à  $1000^{\circ}\text{C}$  de 0,04% [24]. On va voir dans la suite qu'en choisissant bien les paramètres de croissance CVD, on peut palier à ce problème de précipitation et obtenir une monocouche de graphène sur du Ni.

Les mécanismes de croissance dépendent aussi des conditions de croissance, on verra plus tard sur l'exemple du nickel, que la température détermine le mécanisme de croissance par lequel le graphène croît.

Au final, le mécanisme de croissance du graphène va déterminer l'interaction entre le graphène et le métal de transition. Batzill et al. [25] ont dégagé des tendances selon le métal de transition :

1. les métaux de transition à faible remplissage de la bande d tels que le Ti( $d^2$ ), le Ta( $d^3$ ) et le W( $d^4$ ) ont tendance à d'abord former une couche de carbure et la couche de graphène se forme sur le carbure.
2. les métaux de transition où le graphène se forme directement sur le métal avec une forte interaction, on trouve dans cette catégorie le Ni, Co, Ru, Rh, Re. Dans ce cas, on observe une faible distance entre le graphène formé et le substrat métallique, typiquement 2,1Å ainsi qu'une altération de la bande  $\pi$  du graphène.
3. les métaux de transition où le graphène se forme directement sur le métal avec une faible interaction tels que le Cu, l'Ag, l'Au, le Pt, l'Ir. Dans ce cas, le métal physisorbe le graphène par des forces de Van der Waals, et la structure électronique du graphène n'est pas altérée. La séparation métal-graphène est alors de l'ordre de 3,3Å.

Cette classification est néanmoins à nuancer car elle dépend aussi des conditions de croissance comme par exemple la température. Nous verrons plus tard sur l'exemple du nickel que sous une certaine température, le graphène se forme sur du carbure de nickel  $Ni_2C$ . Les mécanismes de croissance sont différents selon les métaux de transition et sont pour beaucoup encore en cours d'étude. Nous nous concentrerons ici sur la croissance de graphène sur Cu et Ni car ce sont les deux catalyseurs que j'ai utilisé pendant ma thèse.

### 1.3.3 Croissance de graphène sur Cu

Le principal avantage du cuivre en tant que catalyseur est sa faible solubilité en carbone. Ainsi, le cuivre ne constitue pas un réservoir de carbone qui précipite à la descente en température, et il est plus facile de réaliser la croissance d'une monocouche de graphène [26].

En revanche, il est moins réactif que le Ni et on est obligé de monter plus haut en température pour observer la dissociation des précurseurs à sa surface. On a besoin typiquement d'atteindre des températures de l'ordre de 1000°C, pour lesquelles on est à la limite de sublimation du cuivre. Par conséquent, il est nécessaire d'avoir un excellent contrôle de la croissance pour éviter de sublimer les feuillets de cuivre dans le réacteur. Le paramètre de maille du cuivre (111) (2,56Å) est assez proche de celui du graphène (2,46Å) [25], mais pas suffisamment pour observer une croissance épitaxiale du graphène sur le Cu.

Le principe de la croissance sur cuivre est le suivant : on augmente tout d'abord la température de manière contrôlée jusqu'à 1000°C sous atmosphère de  $H_2$  pour augmenter la taille des grains de Cu, qui sous basse pression peut atteindre 2mm [27]. Une fois la température de croissance atteinte, on injecte les précurseurs, comme par exemple le benzène  $C_6H_6$  ou le couple  $CH_4/H_2$  (le  $H_2$  permet ici de

garder la surface de Cu réduite). Les précurseurs vont alors aller se dissocier à la surface du catalyseur, entraînant une sursaturation de sa surface en carbone [25]. On va alors observer la nucléation du graphène et puis l'expansion de ces domaines jusqu'à ce qu'ils rencontrent les domaines voisins. Ainsi, le graphène obtenu est continu électriquement mais pas cristallinement. La taille des domaines formés est de l'ordre de  $50\mu m^2$  [27]. On descend alors la température jusqu'à température ambiante. La figure I.8a) schématise ces différentes étapes intervenant dans la croissance de graphène sur Cu.

La figure I.8 b) présente une photo d'un échantillon de graphène après transfert. On peut comparer cette photo avec la photo de graphène exfolié présenté en figure I.1b) pour se rendre compte à quel point il est plus facile de travailler avec du graphène grande surface.

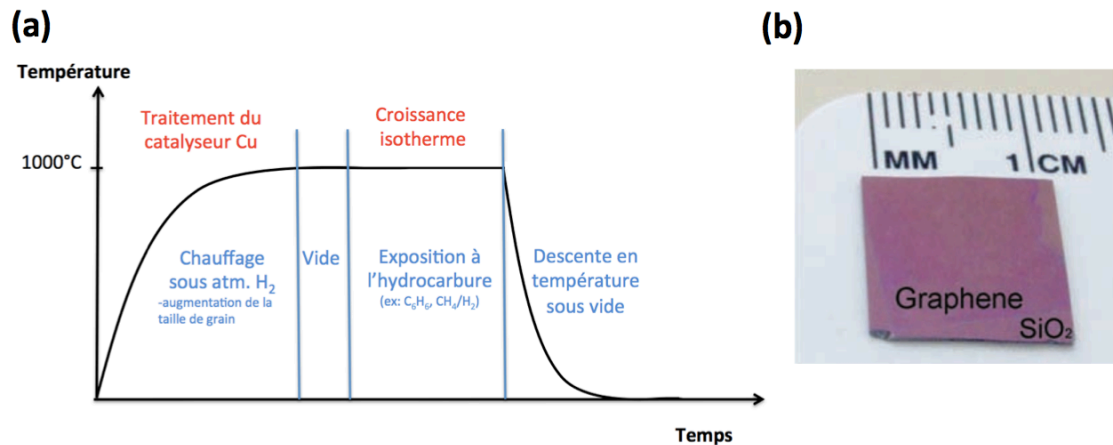


FIGURE I.8 – a) Température en fonction du temps dans le procédé de croissance du graphène sur Cu. b) Photo d'un échantillon de graphène transféré sur un substrat *Si/SiO<sub>2</sub>*.

La croissance de graphène sur Cu mène à une monocouche de graphène. Cependant, dans des conditions dégradées (pression partielle du récurseur trop élevée ou temps d'exposition trop long), on va observer le début d'une seconde nucléation et le début de formation d'une seconde couche. Il est néanmoins très compliqué d'obtenir une bicouche de graphène homogène sur Cu, les précurseurs atteignant la surface du catalyseur par les joints de grains du graphène, on peut observer le début de formation d'une troisième couche avant que la deuxième couche ne soit continue [27].

### 1.3.4 Croissance de graphène sur Ni

Le nickel en tant que catalyseur a longtemps été délaissé au profit du cuivre car le contrôle du nombre de couches et l'uniformité de la croissance sur un échantillon semblait compromise par la solubilité en carbone du nickel, plus importante que celle du cuivre. Néanmoins, le nickel semble être un candidat de choix pour la croissance du graphène car la dissociation des précurseurs usuels se fait à plus basse température [28] et le paramètre de maille du nickel (111) ( $2,49\text{\AA}$ ) est très proche de celui du graphène ( $2,46\text{\AA}$ ) [25].

Pour l'anecdote, la croissance de graphène sur nickel a été considérée au début des années 2000 comme un phénomène parasite dans les études visant à régénérer du dihydrogène à partir de méthane. Le principe de régénération du dihydrogène est le suivant : on envoie méthane sur une surface de Ni, le méthane se dissocie sur le Ni, les atomes de carbone s'y dissolvent, tandis que les atomes d'hydrogène ressortent en dihydrogène et le carbone restant réagit avec de l'eau pour former du monoxyde de carbone et du dihydrogène. Les études sur ce sujet déplorent alors que sous certaines conditions, du "carbone graphitique" se forme sur le Ni, empêchant l'accès au catalyseur du méthane et bloquant ainsi le processus de régénération du dihydrogène [29].

Le principe de la croissance de graphène sur nickel est résumé sur la figure I.9a). Le catalyseur subit tout d'abord une montée en température contrôlée sous  $H_2$  (1mbar), qui se traduit par une augmentation de la taille des grains de Ni [30]. Lorsque la température de croissance est atteinte, le Ni est exposé au précurseur, typiquement de l'éthylène  $C_2H_4$  ou de l'acétylène  $C_2H_2$ . Dans un premier temps, le carbone va se dissoudre dans le Ni, puis dans un second temps, toujours pendant l'exposition à l'éthylène, des centres de nucléation apparaissent et la croissance de graphène débute. Après un temps fixé, on arrête l'exposition d'hydrocarbure et on refroidit la surface. Durant cette dernière phase, selon la température de croissance et la vitesse de refroidissement, on peut observer la précipitation de carbone restant dans le Ni et donc une production accrue et non maîtrisée de couches supplémentaires de graphène [28]. On peut noter que pour des températures inférieures à  $600^\circ\text{C}$ , cette précipitation n'est pas observée.

Typiquement, la température de croissance est de  $600^\circ\text{C}$ , le temps d'exposition à l'éthylène de 15 min sous une pression de  $10^{-5}\text{mbar}$  [28]. Le graphène obtenu a alors une mobilité de l'ordre de  $3000\text{cm}^2/\text{Vs}$ , comme le graphène dont la croissance est réalisée sur du cuivre. La figure I.9b) montre une image MEB de graphène sur Ni pendant sa croissance.

Pour justement palier au problème de solubilité en carbone du Ni plus élevée que dans le cas du cuivre, rendant difficile l'obtention d'une monocouche, deux solutions ont été proposées. La première consiste à utiliser comme catalyseur non pas du Ni pur mais un alliage Au/Ni de telle sorte que l'or vienne se placer sur les

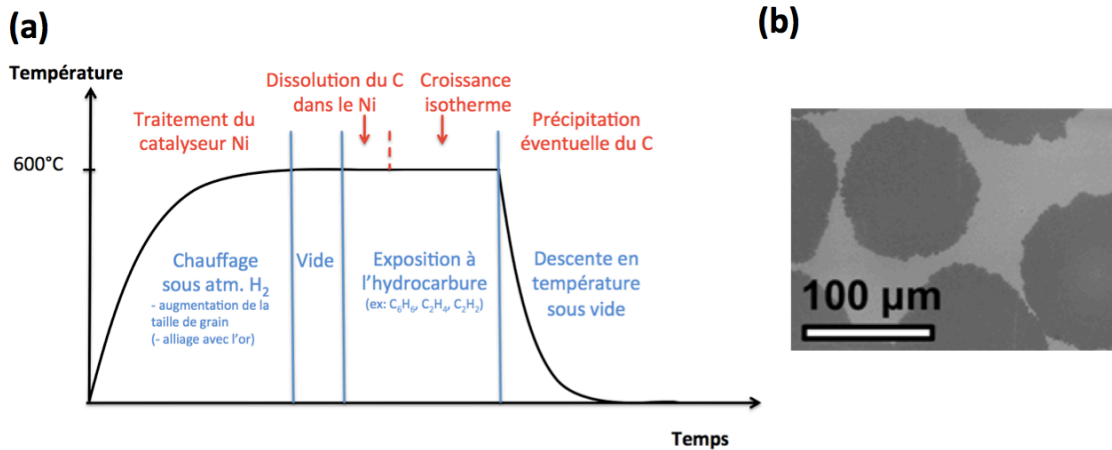


FIGURE I.9 – a) Schéma montrant les quatre étapes (en rouge) de la croissance de graphène sur Ni. On chauffe tout d'abord l'échantillon pour augmenter la taille des grains de Ni. On injecte ensuite les précurseurs. Les atomes de carbone vont se dissoudre dans le Ni, la croissance de graphène débute aux centres de nucléation. Finalement, on baisse la température, et on peut observer la précipitation de couches selon les conditions de croissance et l'épaisseur de substrat. b) Image MEB dans laquelle on peut voir des feuilles de graphène (foncées) croître sur un grain de Ni (zone claire). A la fin de la croissance, le graphène obtenu sera polycristallin et continu. Figure tirée de [31]

sites réactifs du Ni et qu'il y ait ainsi moins de centres de nucléation du graphène. On peut noter que la présence de l'Au permet de réaliser la croissance à une température plus faible, compatible CMOS, de l'ordre de 450°C. Les images MEB sur la figure I.10a) illustrent cette réduction du nombre de centres de nucléation. La seconde solution consiste à utiliser une feuille de Ni plus épaisse qui agit comme un réservoir de carbone, si bien qu'en descendant la température en fin de croissance, le réservoir est suffisamment grand pour que le carbone n'ait pas à précipiter sous forme de graphène. Ceci est illustré dans la figure I.10b) Avec ces deux moyens combinés ensemble, on obtient à 600°C du graphène monocouche de très haute qualité sur Ni.

Les mécanismes de croissance du graphène sur le nickel commencent tout juste à être compris et dépendent de plusieurs paramètres comme la température, la pression d'hydrocarbures, l'épaisseur de Ni ou encore la contamination initiale du substrat en carbone. Par des études XPS in situ, Patera et al [32] ont montré que pour un substrat de Ni initialement non contaminé par du carbone, les mécanismes vont être complètement différents selon la température de croissance :

Si celle-ci est comprise entre 400 et 500°C, on va d'abord avoir à l'introduction

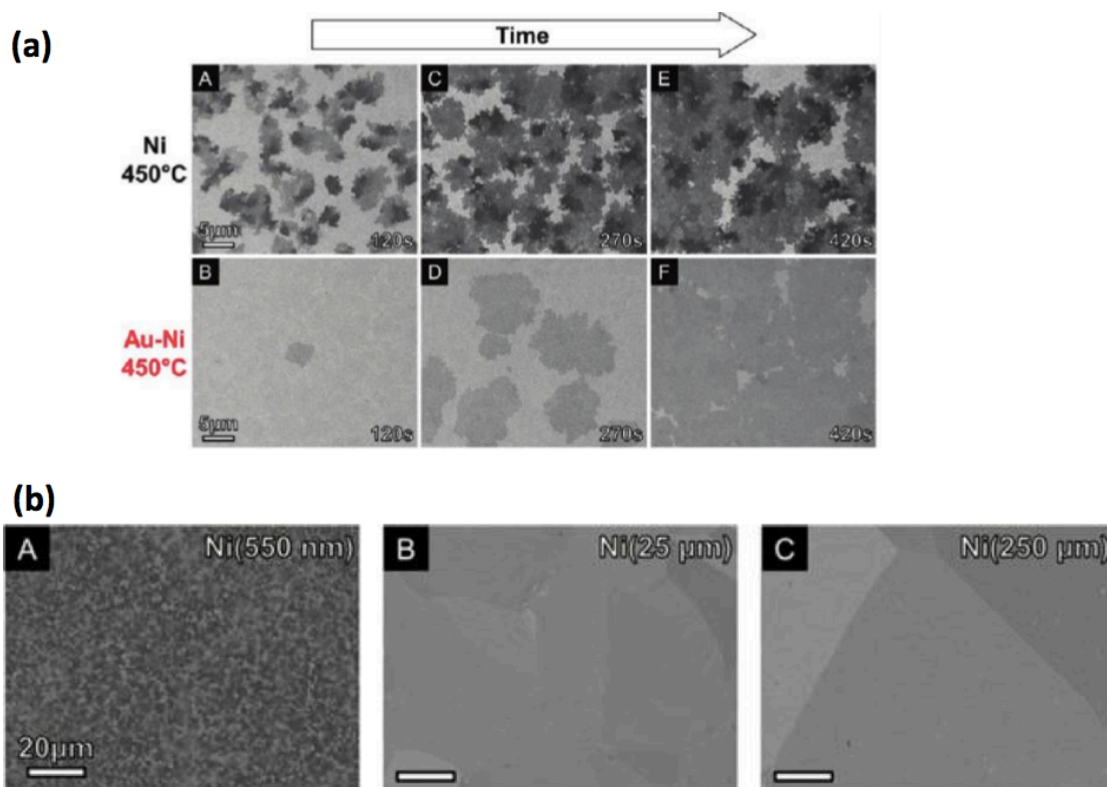


FIGURE I.10 – a) Images MEB de graphène dont la croissance a été réalisée par CVD à 450°C sur Ni et sur NiAu avec différents temps d'exposition à l'éthyne. On voit que le nombre de centres de nucléation est drastiquement réduit avec la présence d'or. Figure tirée de [30] b) Image MEB de graphène après refroidissement dont la croissance a été réalisée par CVD à 600°C sur des substrats de NiAu de plusieurs épaisseurs. On voit que pour les épaisseurs les plus fines, le carbone solubilisé dans le substrat de Ni précipite lors de la descente en température.

des précurseurs une transformation des couches supérieures de Ni en carbure de Ni,  $Ni_2C$ , puis le carbure va après se convertir en graphène. Dans ce cas, soit le graphène croît à l'intérieur de la couche de carbure en expulsant les atomes de Ni vers les bords, soit le graphène croît au dessus la couche de carbure en se nourrissant des atomes de carbone du carbure, qui par conséquent redevient du Ni. Dans cette gamme de température, le graphène croît par épitaxie sur le Ni et on n'observe pas de précipitation de carbone lors du refroidissement.

Si la température de croissance est comprise entre 500 et 600°C, toujours sur un substrat non contaminé en carbone, le carbure de Ni n'est alors plus stable et le graphène se forme directement dans la première couche de Ni. Dans certaines régions, le graphène croît par épitaxie, mais on observe aussi des régions avec



un réseau de Moiré, indiquant une rotation du cristal de graphène sur celui de Ni. Dans ces régions, on peut observer après refroidissement jusqu'à température ambiante la formation par précipitation de carbone, soit d'un carbure de Ni, soit d'une seconde couche de graphène. La figure I.11 résume les différents mécanismes ainsi que le type de graphène en résultant.

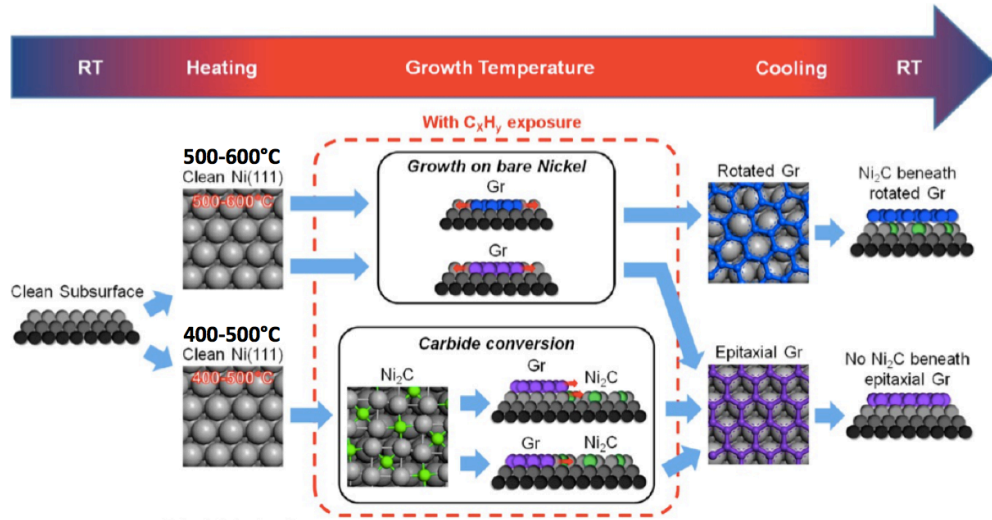


FIGURE I.11 – Schéma récapitulatif des différents types de croissance du graphène possibles sur du Ni(111). Figure tirée de [32]

C'est en fait l'interaction nickel-graphène qui commande ce dernier phénomène [33]. Lors d'une croissance épitaxiale, l'interaction entre le substrat et le graphène est plus importante, ce qui augmente la barrière énergétique à franchir pour qu'une couche (de carbure ou de graphène) se forme entre la surface de Ni et la couche de graphène déjà existante. Il a notamment été montré par des simulations grand canoniques Monte-Carlo [33] que l'énergie d'adhésion du graphène dépend de la concentration en carbone dans le Ni. Plus il y a de carbone dissous dans les couches supérieures de Ni, plus l'énergie d'adhésion du graphène est faible, et plus l'interaction Ni-graphène est faible. Ceci explique alors les trois observations expérimentales suivantes :

1. On observe la formation de graphène épitaxial sur une large gamme de pression ( $10^{-6}$ - $10^{-3}$  mbar). Cependant, à plus haute pression d'hydrocarbure ( $10^{-1}$  mbar), l'affaiblissement de l'interaction Ni-graphène se traduit par la formation d'une couche additionnelle. On peut alors interpréter ce résultat ainsi : plus la pression est importante, plus la quantité de carbone dissous dans le Ni est importante, plus l'interaction substrat-graphène est faible, ce qui autorise le cristal de graphène à être tourné par rapport au Ni.

2. Dans le cas où le substrat est initialement contaminé par du carbone, on observe la formation préférentielle de graphène dont le cristal est tourné par rapport à celui de Ni. De la même manière, la contamination initiale réduit l'interaction entre le graphène en pleine croissance et le Ni ce qui réduit la probabilité d'une croissance épitaxiale, au profit d'un cristal de graphène tourné par rapport à celui de Ni.
3. Sur une large gamme de pression, on observe que la formation de graphène monocouche épitaxié est autosuffisante, c'est à dire qu'on n'observe pas la formation de couches supplémentaires. Ici encore, tant que la pression n'est pas suffisamment importante pour générer une forte concentration de carbone dissous et affaiblir l'interaction graphène-Ni, le graphène est épitaxié et il est plus difficile de former une couche de graphène supplémentaire entre les deux.

### 1.3.5 Utilisation

Les études portant sur l'utilisation possible du graphène CVD sont nombreuses, et on en retrouve dans des domaines variés. J'en présente ici brièvement deux.

En 2010, Bae et al. [34] ont démontré la possibilité d'exploiter le graphène dans le domaine de l'électronique "transparente" et flexible. En effet, grâce à un système de rouleaux, il est possible de transférer des feuillets de graphène de très grande taille (30 pouces) sur un substrat d'intérêt tel que le PET. Les figures I.12a) et I.12b) illustrent cette opération, qui permet d'obtenir un film graphène/PET très flexible (figure I.12c)). La figure I.12d) montre qu'on peut aussi intégrer le graphène dans des dispositifs tel qu'un écran tactile.

En 2012, Wu et al. [35] ont démontré en 2012 la possibilité de réaliser avec du graphène CVD des transistors RF ayant des fréquences de coupure pouvant atteindre 300 GHz pour les plus courts canaux, démontrant ainsi le potentiel du graphène pour l'électronique haute fréquence. La figure I.13 présente le dispositif et résultats expérimentaux de cette équipe.

Nous sommes partis de la problématique de la nécessité d'une monocouche pour réussir à manipuler les spins dans le graphène. La croissance de graphène par CVD nous offre justement la possibilité d'obtenir une monocouche de graphène haute qualité et grande échelle pour la spintronique. Dans ma thèse, je l'ai utilisé comme canal pour propager une information de spin, et comme membrane pour protéger de l'oxydation une électrode de nickel.



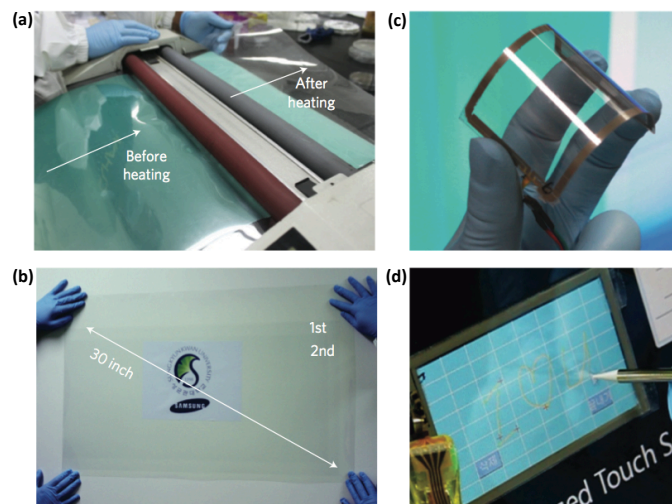


FIGURE I.12 – Figure tirée de [34]. a) Photo prise pendant le transfert de la feuille de graphène depuis un film adhésif thermique (scotch qui n'adhère plus au delà d'une certaine température) à un film de PET, à 120°C. b) Photo de deux couches de graphène grande échelle (30 pouces) successivement transférées sur un film de PET de 35 pouces. c) Photo d'un ensemble graphène sur PET montrant une grande flexibilité. d) Ecran tactile basé sur du graphène.

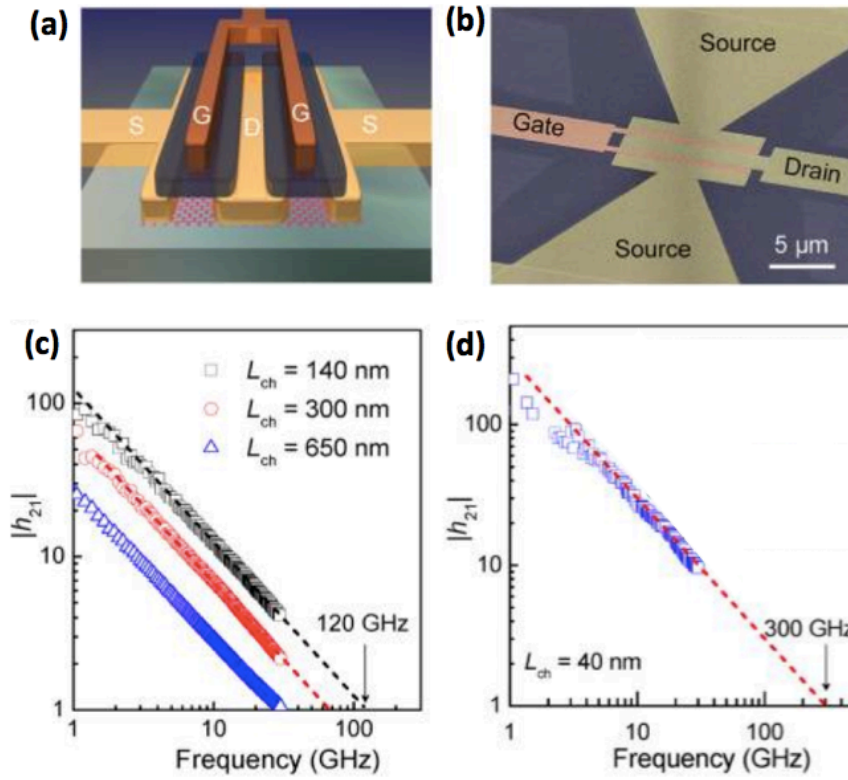


FIGURE I.13 – Figures tirées de [35]. a) Schéma du transistor rf à base de graphène déposé sur un substrat de carbone amorphe. b) Image MEB du dispositif. c) Gain en courant en fonction de la fréquence pour différentes longueurs de canal de graphène. d) Gain en courant en fonction de la fréquence pour une longueur de canal de 40 nm. On atteint alors une fréquence de coupure de 300 GHz

## 2 Introduction à la spintronique

La spintronique est un domaine de la physique des solides qui a émergé dans les années 1980 et vise à exploiter la propriété quantique de spin de l'électron alors que jusque là, seule sa charge était exploitée. Ce domaine a très vite fait ses preuves : en 1988, Albert Fert et Peter Grünberg découvrent simultanément la magnétorésistance géante [36] [37], et on retrouve désormais des dispositifs basés sur le principe de la GMR dans toutes les têtes de lectures des disques durs. Pour cette découverte, Albert Fert et Peter Grunberg ont reçu le prix Nobel de Physique en 2007. Les mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM pour "Magnetic Random Access Memory") sont des mémoires non volatiles aussi basées sur le principe de la GMR qui suscitent un intérêt croissant chez des géants de l'électronique tels que IBM, Toshiba, Samsung, Sony ou ST Microelectronics.

Je présenterai tout d'abord le dispositif de spintronique de base : la vanne de spin. L'idée est de faire passer un courant entre deux métaux ferromagnétiques séparés soit par un métal normal, soit par un matériau isolant. Le premier cas correspond à la théorie de la magnétorésistance géante. Dans la suite je me concentrerai sur le second cas, pour lequel on dit qu'on a une jonction tunnel magnétique, et j'évoquerai alors le modèle de Jullière qui permet d'expliquer le changement de résistance en fonction du champ magnétique dans une jonction tunnel. Enfin, je montrerai l'importance de la barrière tunnel sur le transport dépendant du spin dans une jonction tunnel.

### 2.1 Le dispositif de spintronique de base

Le dispositif de spintronique typique est constitué de deux métaux ferromagnétiques séparés par une couche non magnétique à travers lesquels on fait passer un courant. La figure I.14 en présente un schéma.

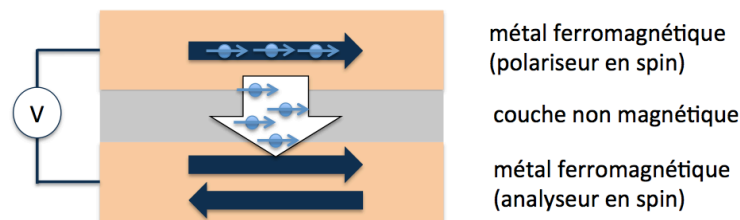


FIGURE I.14 – Représentation schématique d'un dispositif de spintronique. L'électrode du haut sert à polariser le courant en spin, puis ce courant est détecté par l'électrode du bas.

On va avoir deux configurations possibles selon l'aimantation relative des deux électrodes : si les deux électrodes ont des aimantations dans le même sens, on dit qu'on est en configuration parallèle, et si les électrodes ont des aimantations opposées, on dit qu'on est en configuration antiparallèle. La résistance du dispositif n'est pas la même selon la configuration. Pour mesurer ce changement de résistance, on fait varier le champ magnétique, et on obtient le type de courbe schématisée dans la figure I.15. Le signal de spin  $\Delta R$  et la magnétorésistance MR sont les grandeurs qui permettent de comparer les courbes entre elles.

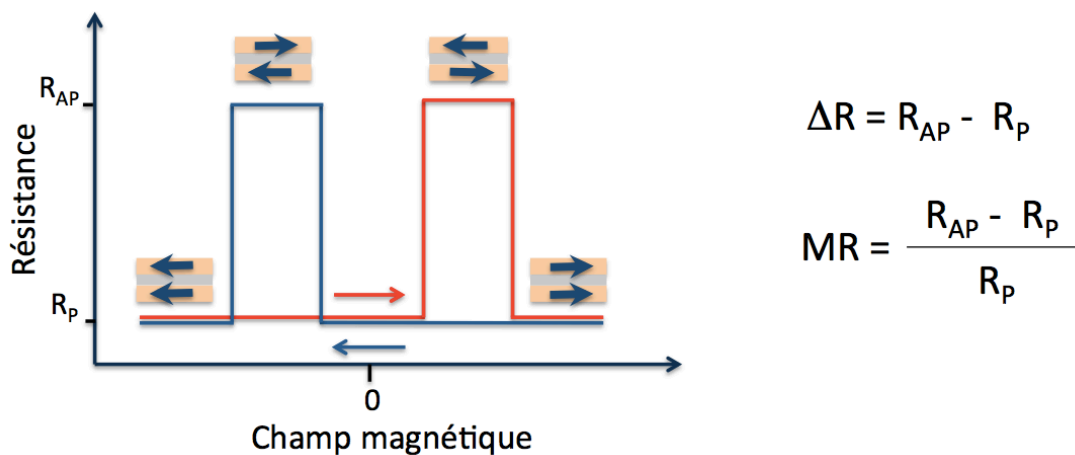


FIGURE I.15 – Schéma de la courbe typique observée avec un dispositif de spintronique lorsque l'on fait varier le champ magnétique. Selon l'aimantation relative des deux électrodes, on va observer deux états de résistances  $R_P$  et  $R_{AP}$ . Les grandeurs que l'on regarde sur ce type de courbe sont le signal de spin  $\Delta R$  et la magnétorésistance MR.

Dans toute ma thèse, j'ai utilisé comme couche non magnétique une barrière tunnel et on appelle alors le dispositif correspondant une jonction tunnel magnétique. Je vais maintenant expliquer pourquoi on obtient ce type de courbe.

## 2.2 Le modèle de Jullière

Les premières études sur des jonctions tunnels ont été réalisées par le groupe de Bardeen en 1961. Il explique alors ses résultats de transport dans les jonctions tunnel métal/isolant/supraconducteur en considérant deux fonctions d'ondes indépendantes séparées par une barrière d'épaisseur infinie. Il traite alors l'effet tunnel comme une perturbation [38].

Le courant tunnel de l'électrode de gauche à l'électrode de droite s'écrit :

$$I(V) = \int_{-\infty}^{\infty} N_L(E) N_R(E + eV) |M(E, V)|^2 f(E) (1 - f(E + eV)) dE$$

où  $N_{L,R}(E)$  est la densité d'états à l'énergie  $E$  de l'électrode de gauche (L) ou de droite (R),  $f(E)$  est la distribution de Fermi-Dirac, et  $M(E, V)$  est la matrice de transfert tunnel. Jullière s'appuie sur l'expression de Bardeen pour expliquer ses résultats obtenus sur des jonctions tunnel Fe-Ge-Co. Le modèle de Jullière s'appuie sur deux hypothèses :

- la conduction tunnel est effectuée par deux canaux de spin indépendants et le spin est conservé lors du passage à travers la barrière tunnel
- la probabilité de transmission à travers la barrière tunnel est indépendante du spin.

Ainsi, l'expression de Bardeen peut se simplifier ainsi :

$$G_{\sigma\sigma'} \propto N_{L\sigma}(E_F) N_{R\sigma'}(E_F)$$

où  $\sigma$  et  $\sigma'$  sont les indices de spin des électrodes de gauche (L) et de droite (R) respectivement ( $\uparrow$  pour les spins majoritaires (intégrés jusqu'au niveau de Fermi) et  $\downarrow$  pour les spins minoritaires (intégrés jusqu'au niveau de Fermi)). La conduction dans les configurations parallèle et antiparallèle des deux électrodes s'écrit alors :

$$G_P \propto N_{L\uparrow}(E_F) N_{R\uparrow}(E_F) + N_{R\downarrow}(E_F) N_{L\downarrow}(E_F) \quad (\text{I.1})$$

$$G_{AP} \propto N_{L\uparrow}(E_F) N_{R\downarrow}(E_F) + N_{R\uparrow}(E_F) N_{L\downarrow}(E_F) \quad (\text{I.2})$$

Essayons de voir ce que traduit cette formule. Pour cela, on se place dans un cas idéal où seule la direction de spin  $\downarrow$  a une densité d'état non nulle au niveau de Fermi. Aussi, dans un souci de simplicité, on n'a représenté qu'une seule bande, on verra après que c'est plus compliqué.

Due à la conservation du spin lors du passage de la barrière par effet tunnel, les électrons peuvent uniquement passer d'une bande d'une direction de spin de l'électrode de gauche à la bande de même direction de spin dans l'électrode de droite. Ainsi, en configuration parallèle, il existe des états disponibles pour les spins  $\downarrow$  dans les deux électrodes et donc les électrons peuvent traverser facilement la barrière, ce qui se traduit par une faible résistance du dispositif. En revanche, en configuration antiparallèle, il existe des états disponibles pour les spins  $\downarrow$  mais ceux-ci n'ont aucun état disponible pour les accueillir dans la seconde électrode. La traversée de la barrière s'avère difficile et la résistance du dispositif augmente alors drastiquement. Ces explications sont illustrées dans la figure I.16. Dans un souci de simplicité, seules les bandes d sont ici représentées. On verra juste après que les

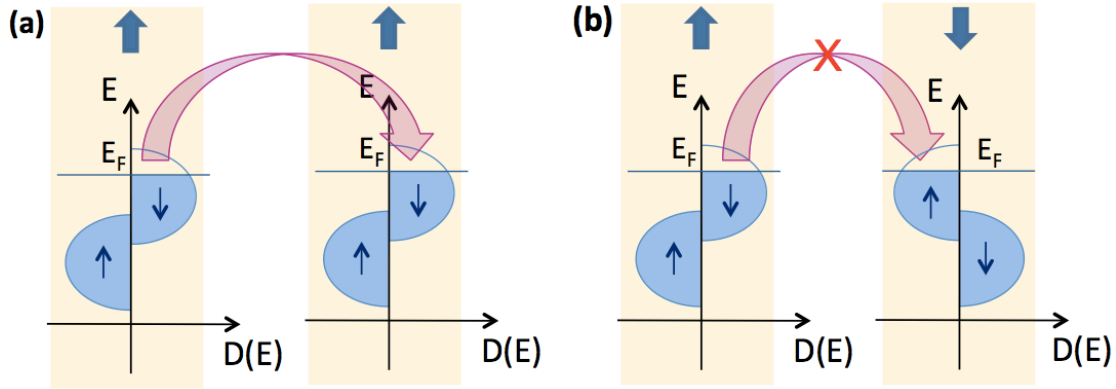


FIGURE I.16 – a) Jonction tunnel magnétique dans la configuration parallèle, les états disponibles au niveau de Fermi dans la première électrode trouvent des états disponibles dans la seconde électrode b) Jonction tunnel magnétique dans la configuration antiparallèle, les électrons présents à l'énergie de Fermi ne trouvent pas d'états disponibles pour les accueillir

situations à considérer sont parfois plus compliquées et nécessitent de prendre en compte les orbitales s.

Le déséquilibre entre les densités d'état de spins  $\uparrow$  et spins  $\downarrow$  au niveau de Fermi est quantifié par la polarisation  $P$  du métal :

$$P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad (\text{I.3})$$

où  $N_{\uparrow}$  et  $N_{\downarrow}$  sont les densités d'état au niveau de Fermi des électrons de spin up et de spin down. La magnétorésistance tunnel nous permet d'extraire la polarisation  $P$  d'une électrode, dans le cas où l'on connaît la polarisation de l'autre électrode. En effet, en partant de la définition de la magnétorésistance tunnel proposée par Julliere [39] :

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P}$$

et en combinant les équations I.1, I.2, I.3, on trouve pour la magnétorésistance tunnel (TMR) :

$$TMR = \frac{2P_L P_R}{1 - P_L P_R}$$

où  $P_L$  et  $P_R$  sont respectivement les polarisations des électrodes de gauche et de droite.

On remarque que le signe de la TMR dépend du produit entre les polarisations en spin des deux électrodes.

Le modèle de Jullière montre ainsi l'influence de la densité d'états au niveau de Fermi sur la TMR. On comprend alors l'intérêt d'utiliser des matériaux à forte polarisation tels que les demi-métaux ( $P=100\%$ , par exemple le  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$  (LSMO)) pour obtenir de forts signaux de TMR. Cependant, il faut rester vigilant sur l'utilisation de ce modèle simple, car il existe des effets tels que l'influence de la barrière tunnel sur le transport dépendant du spin ou la dépendance de la TMR en température que le modèle de Jullière n'explique pas. On va voir que la vision simplifiée des orbitales s et d a ses limites, et qu'il faut parfois considérer leur couplage entre elles ou avec la barrière tunnel.

## 2.3 Effet de la barrière tunnel sur le transport dépendant du spin : une limite du modèle de Jullière

On s'intéresse ici à la validité de l'équation I.3. La figure I.17 présente les densités d'états s et d du cobalt. Dans les deux cas, les états s et d ont majoritairement un spin  $\uparrow$ . En revanche, au niveau de Fermi, il existe plus d'états de spin  $\downarrow$  que  $\uparrow$  pour les états d. Comme les états s sont moins nombreux que les états d, si on suit la formule de Jullière I.3, on devrait observer une polarisation négative de l'électrode de Co. Or, dès les premières mesures de Meservey et Tedrow au MIT en 1973 [40], une polarisation positive de l'électrode de Co est reportée. Remarquablement, cela correspond à la polarisation en spin des électrons s du Co. On aperçoit ici les limites de la formule de Jullière, on voit dans ce cas qu'on ne peut pas juste prendre en compte la polarisation en spin du Co, d'autres éléments jouent visiblement un rôle. Parmi eux, l'interface peut jouer un rôle, cela a été très bien montré par De Teresa et al. [41]. Nous allons ici nous attarder sur cet exemple intéressant.

En 1999, De Teresa et al. [41] ont voulu mesurer la polarisation en spin du Co. Leur étude est réalisée sur des structures du type  $LSMO/I/Co$ , tirant ainsi profit de la polarisation en spin du demi-métal LSMO connue et élevée. Ils ont utilisé quatre barrières tunnel (I) :  $Ce_{0.69}La_{0.31}O_{1.845}$  (CLO), alumine (ALO), titanate de strontium (STO) et un empilement des deux derniers (STO/ALO).

La figure I.18 présente les résultats obtenus. On remarque que même si ces jonctions tunnel ont les mêmes électrodes, le signe de la TMR dépend de la barrière tunnel. Sachant que le modèle de Jullière ne permet pas d'expliquer ces résultats, comment interpréter ces courbes ?

La polarisation en spin négative du Co avec les barrières de STO et CLO peut être vue comme une transmission préférentielle des électrons de la bande d aux interfaces Co-STO et Co-CLO et correspond au résultat attendu par le modèle de Jullière. La polarisation en spin positive du Co avec la barrière de ALO peut quant à elle être attribuée à la transmission préférentielle des électrons de la bande s à

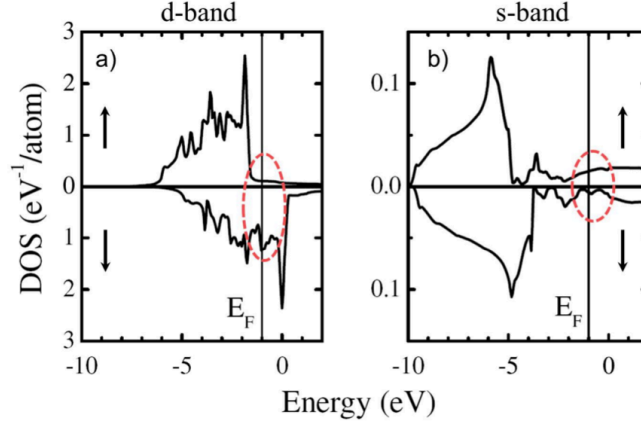


FIGURE I.17 – Densité d'état du Co fcc projetée sur les orbitales d et sur les orbitales s. On peut voir que la densité d'état des électrons minoritaires est plus importante au niveau de Fermi dans la bande d, et que la densité d'état des électrons majoritaires est plus importante au niveau de Fermi dans la bande s.

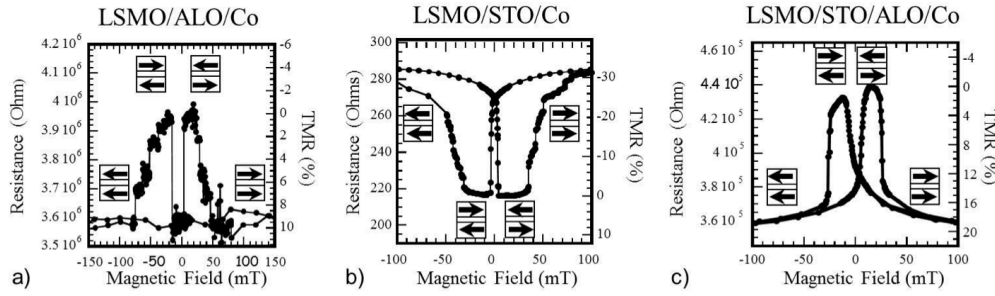


FIGURE I.18 – Courbes de TMR obtenues dans des jonctions tunnel magnétiques LSMO/I/Co, avec I= a)  $Al_2O_3$ , b)  $STO$ , c)  $STO/Al_2O_3$ . Ces jonctions tunnel ont les mêmes électrodes mais le signe de la TMR est différent selon la barrière tunnel. Figure tirée de [41]

l'interface Co/ALO. Ceci explique pourquoi l'intercalation de la barrière de STO entre le LSMO et l'ALO ne change pas le signe de la TMR.

Des calculs ab initio [42] ont montré qu'à cause d'un couplage entre l'aluminium et les états s du cobalt, la densité d'états des électrons qui tunnelent sur la première couche d'aluminium est polarisée positivement. Une manière de voir ce phénomène serait alors de dire que les états s voient une barrière d'alumine plus fine que les états d et seraient sélectionnés. On peut alors parler d'un effet de filtrage de l'interface.

Ainsi, la polarisation tunnel  $P_{eff}$  à considérer n'est pas une propriété intrinsèque du métal ferromagnétique, mais du couple métal/isolant.



L'étape ultime de cette interaction métal-isolant est le filtrage de spin par une barrière tunnel de MgO entre deux couches ferromagnétiques de Fe. Grâce à une transmission préférentielle d'une certaine symétrie par rapport à d'autres symétries de la part de la barrière de MgO, il est possible de transformer un métal ferromagnétique aussi simple que le fer en un demi-métal. Cet effet est à l'origine de la mesure de TMR de plus de 150% à température ambiante [43]. Il a aussi été mesuré des TMR de plus de 600% dans des jonctions CoFeB/MgO/CoFeB [44], et c'est justement ce type de couches que l'on retrouve à présent dans les têtes de lecture de disques durs.

On vient de voir ici deux exemples de l'influence de la barrière tunnel sur la TMR. On verra dans cette thèse que la barrière tunnel joue un rôle extrêmement important dans l'obtention de signaux de spin, et on verra un autre exemple de filtrage de spin, cette fois-ci engendré par l'introduction de couches de graphène à l'interface entre le métal ferromagnétique et la barrière tunnel.

## CHAPITRE II

---

### Le graphène : une plateforme pour la spintronique ?

---

Le domaine de la spintronique suscite de l'intérêt tant du point de vue fondamental que du point de vue des applications. En effet, on retrouve des dispositifs de spintronique dans des applications liées au stockage de l'information telles que la tête de lecture de disque dur ou les mémoires non-volatiles MRAMs. En vue de se diriger à présent vers des applications de traitement de l'information de spin avec des architectures de logique de spin, on doit à présent être capable non plus de stocker une information de spin mais aussi de l'injecter dans une plateforme, la propager et la détecter.

La figure II.1 présente une proposition d'architecture dans laquelle on voit des éléments magnétiques (en bleu), reliés par une plateforme qui transporte une information de spin entre chaque élément magnétique. Le tout représente deux portes logiques. On voit ici se dessiner le challenge auquel nous sommes confrontés : il faut trouver une plateforme qui peut transporter une information de spin aussi bien à l'intérieur de la porte qu'entre les portes. On doit donc trouver un matériau avec une longueur de diffusion de spin  $l_{sf}$  suffisante pour assurer le transport de spin entre deux portes.

Alors que de nombreux espoirs avaient été portés sur les semi-conducteurs, le graphène semble aujourd'hui être un très bon candidat parce que le couplage spin-orbite, susceptible de faire perdre à l'électron son information de spin, y est faible, et de très fortes mobilités (supérieures à  $100000 \text{ cm}^2/Vs$ ) y ont été reportées.

Dans ce chapitre, je présenterai tout d'abord les techniques de mesures les plus utilisées des dispositifs, j'aborderai ensuite l'importance d'insérer une barrière tunnel entre les électrodes injectrice/détectrice et le graphène, avant de m'intéresser à l'état de l'art, dans lequel on verra les travaux sur graphène exfolié puis sur graphène grande échelle ainsi que les nouvelles tentatives de barrière tunnel. Puis, je montrerai les étapes de fabrication des échantillons et le dispositif expérimental

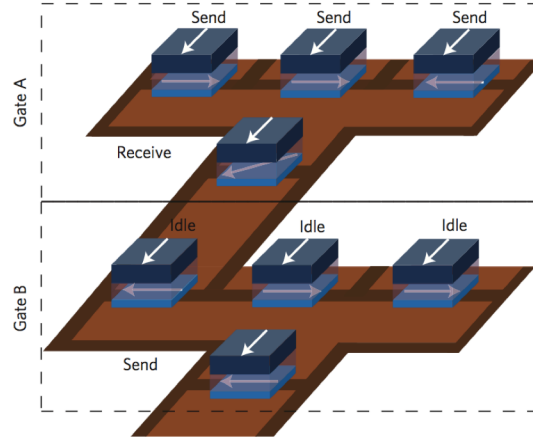


FIGURE II.1 – Proposition de mise en cascade de deux portes logiques par Behin-Aein et al. L'idée serait de transporter une information de spin entre les éléments magnétiques de chaque porte et aussi entre chaque porte. Figure tirée de [45].

pour les mesurer. Enfin, je finirai avec mes résultats sur graphène épitaxié et sur graphène CVD.

## 1 Différents types de mesures

On retrouve dans la littérature plusieurs moyens de mesurer la longueur de diffusion de spin. Quasiment tous reposent sur la même structure modèle de vanne de spin latérale présentée en figure II.2. Par la suite, je vais présenter cette structure et le type de mesures les plus couramment utilisées.

La structure présentée en figure II.2 est la structure la plus simple pour réaliser l'injection, la propagation et la détection d'un courant polarisé en spin. On polarise le courant grâce à une première électrode ferromagnétique, ce courant se propage dans le canal de spin (le graphène dans notre cas) et enfin est détecté grâce à la deuxième électrode ferromagnétique. Par analogie avec l'optique, les électrodes ferromagnétiques jouent ici le rôle de polariseur/analyseur.

### 1.1 Mesures locales/non-locales

La mesure locale est basée sur une vanne de spin latérale comme présentée en figure II.2. L'idée est de faire passer un courant entre les deux électrodes via le graphène et de mesurer la tension aux bornes de ces deux électrodes. On sonde alors la différence de résistance entre l'état parallèle et l'état anti-parallèle des électrodes ferromagnétiques en faisant varier le champ magnétique dans le plan du

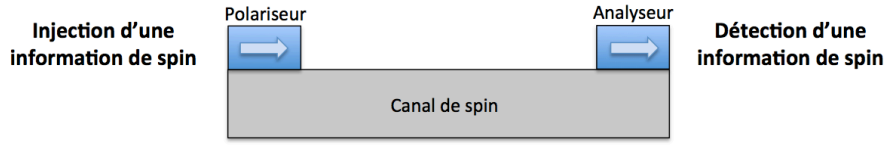


FIGURE II.2 – Vanne de spin latérale. Une première électrode ferromagnétique polarise le courant, celui-ci se propage ensuite dans le canal, et une seconde électrode ferromagnétique détecte le courant. On peut voir les deux électrodes comme un polariseur et un analyseur.

graphène. La figure II.3 montre un schéma du principe de la configuration locale, ainsi qu'une courbe qu'il est possible d'obtenir via cette méthode.

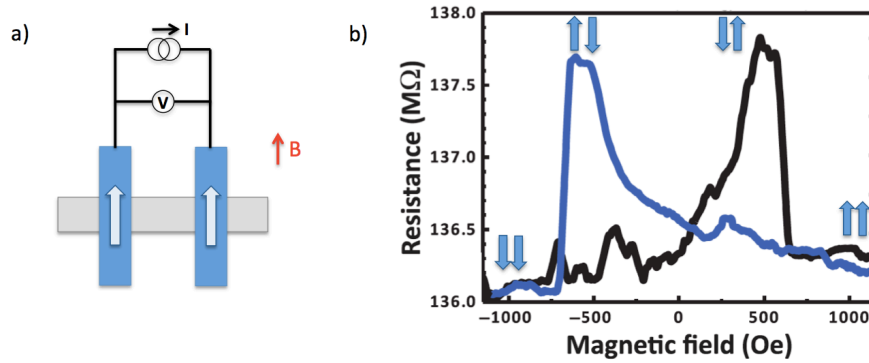


FIGURE II.3 – a) Principe de la mesure locale : on fait passer un courant entre deux électrodes ferromagnétiques et on mesure la résistance du dispositif. b) Exemple de courbe obtenue : résistance en fonction du champ magnétique, on voit le changement de résistance selon la configuration des aimantations des électrodes. Figure issue de [46].

La configuration non-locale a à l'origine été développée pour extraire les signaux faibles dans les semi-conducteurs et dans les métaux [47], pour lesquels il était très difficile d'extraire un signal en configuration locale, car bien trop faible. L'idée de la mesure non-locale est de séparer le courant de charge et le courant de spin. Pour cela, on utilise un dispositif à quatre terminaux comme présenté en haut de la figure II.4a), où seules les deux électrodes centrales, jouant le rôle d'injecteur et de détecteur, ont besoin d'être ferromagnétiques. On fait passer un courant polarisé en spin entre les électrodes 3 et 4. L'information de spin diffuse alors jusqu'à l'électrode 2 et la mesure de la différence de potentiel entre 1 et 2 permet de remonter à la chute de polarisation en spin entre ces deux électrodes dans le canal, et donc d'évaluer la longueur de diffusion en spin  $l_{sf}$ . Ainsi, le courant de spin mesuré entre les électrodes 1 et 2 est séparé du courant de charge circulant

entre les électrodes 3 et 4. La figure II.4 montre un schéma du principe de la configuration locale, ainsi que des courbes qu'il est possible d'obtenir via cette méthode.

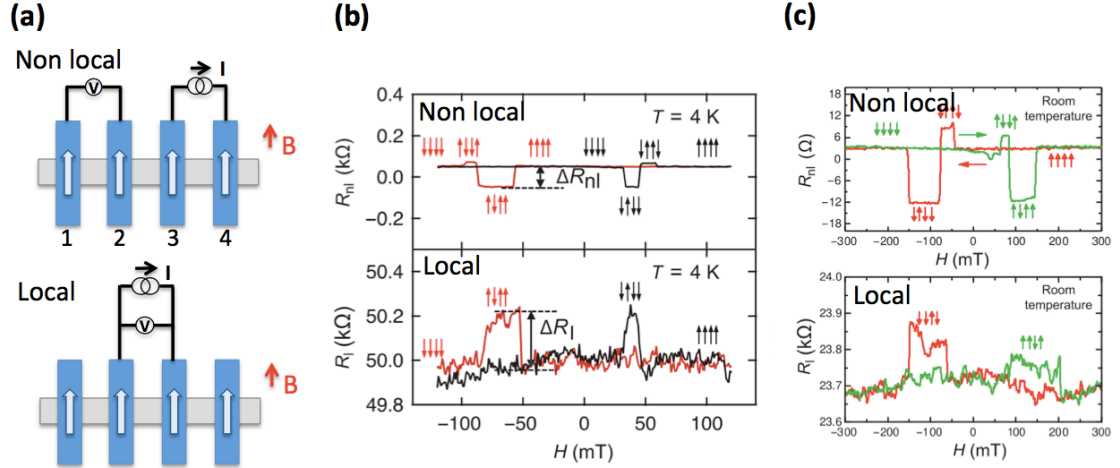


FIGURE II.4 – a) Schéma des principes de mesure des configurations non-locales et locales. Principe de la mesure non-locale : on fait passer un courant entre deux électrodes. L'accumulation de spin sous l'électrode 3 va diffuser et va induire une différence de potentiel entre les électrodes 1 et 2. b) Courbes en configurations locales et non locales obtenues par le groupe de Kawakami. Figure tirée de [48] c) Courbes en configurations locales et non locales obtenues par le groupe de Van Wees. Figures tirée de [5].

La figure II.4 montre une comparaison des signaux que l'on obtient en configuration locale et non-locale. On voit comme prévu que la configuration non-locale offre des signaux plus propres. Cependant, ceci se fait au prix de complications technologiques. Néanmoins, on voit que si l'on peut obtenir de forts signaux (comme sur la figure II.3) en configuration locale, on comprend à la vie de la figure II.4c) qu'il soit parfois nécessaire de faire appel à la configuration non-locale.

## 1.2 Utilisation de l'effet Hanle

Il existe un autre moyen de déduire la longueur de diffusion de spin, basé sur la précession des spins dans le canal suite à l'application d'un champ magnétique  $B$  transverse sur le graphène. Ce champ va forcer les spins à précesser pendant leur transport dans le canal de graphène à la pulsation  $\omega = \frac{g\mu_B}{\hbar} B$ , comme le schématise la figure II.5a). On mesure alors électriquement le signal de spin en fonction du champ magnétique appliqué. La figure II.5b) montre un exemple de courbe obtenue.

La précession aboutit d'une part à une inversion périodique du signal. Ceci s'explique par le fait que la pulsation de précession dépend du champ magnétique et par conséquent, selon la valeur de celui-ci, les spins arriveront avec un angle à la seconde électrode.

D'autre part, à cause de l'incohérence de cette précession, l'oscillation du signal de spin va être amortie. La mesure de la largeur à mi-hauteur du signal obtenu est alors révélatrice du temps de vie de spin dans le canal. En effet, si le temps de vie de spin est long devant le temps passé dans le canal, les spins qui vont être détectés à la seconde électrode vont avoir passé des temps différents dans le canal. Ainsi, s'ils sont alignés au début, ils seront détectés en sortie avec une large gamme d'angles, le signal se brouille rapidement par effet de moyenne et le pic Hanle est serré. Si le temps de vie de spin est court, les spins qui vont être détectés en sortie passent tous à peu près le même temps dans le canal, donc sous l'effet du champ précessent du même angle. Les oscillations sont cohérentes et le pic Hanle est large.

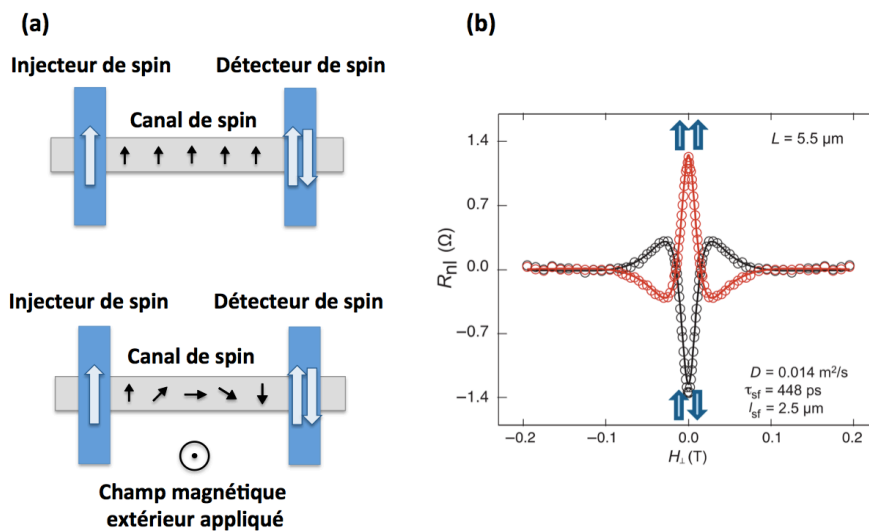


FIGURE II.5 – a) Principe de l'effet Hanle : l'application d'un champ magnétique perpendiculairement à l'aimantation des électrodes force les spins à précesser. On voit ici deux situations : en haut, la situation sans champ magnétique et en bas, la situation pour laquelle les spins ont effectué exactement un demi-tour. b) Exemple d'une courbe obtenue à l'issue de mesures Hanle. Issu de [48].

La modélisation des courbes Hanle à l'aide des équations de Bloch dans le régime diffusif permet d'extraire le temps de vie de spin  $\tau_{sf}$ , le coefficient de diffusion

$D$  et on en déduit la longueur de diffusion de spin  $l_{sf} = \sqrt{D\tau_{sf}}$ .

$$R_{NL} \propto \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{L^2}{4Dt}} \cos(\omega_L t) e^{-\frac{t}{\tau_s}} dt \quad (\text{II.1})$$

Il faut cependant rester vigilant sur l'utilisation de l'effet Hanle dans la mesure de  $l_{sf}$ . En effet, ce modèle ne prend pas en compte les résistances de contact, et par conséquent il confond le temps de vie dans le dispositif avec celui intrinsèque du canal de graphène. Ceci a conduit à un certain nombre d'erreurs sur l'interprétation des données. Ce n'est qu'en 2014 qu'Idzuchi et al. [49] proposent un modèle prenant en compte les résistances de contact, les résistances de spin du métal ferromagnétique et du graphène pour l'interprétation des courbes Hanle. Avec leur modèle, il est possible d'extraire directement la longueur de diffusion de spin.

### 1.3 Que mesure-t-on vraiment ?

Quelle que soit la méthode, on mesure le temps de vie du spin de l'électron dans TOUT le dispositif. Cela signifie que si le temps de vie de spin est plus faible à un autre endroit que dans le graphène, par exemple dans les contacts, alors, avec ces techniques, nous mesurerons le temps de relaxation vers les contacts. Quantitativement, on mesure  $\tau_s$  et on a

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{1}{\tau_{esc}} + \frac{1}{\tau_{sf}} \quad (\text{II.2})$$

où  $\tau_{esc}$  est le temps de vie du spin dans le contact (c'est plus précisément le temps qu'il faut au spin pour revenir depuis le canal dans le métal ferromagnétique et y relaxer) et  $\tau_{sf}$  est le temps de vie du spin dans le canal de graphène.

## 2 De l'importance de la barrière tunnel

Une manière de maximiser le temps de relaxation du spin vers les contacts est de rajouter une barrière tunnel entre le canal et le contact, aussi bien au niveau de l'injecteur que du détecteur. Comme nous allons le voir dans l'état de l'art, la plupart des groupes utilisent donc une barrière tunnel pour séparer l'électrode ferromagnétique du graphène. On va voir dans cette partie pourquoi cette barrière tunnel est essentielle dans ces types de dispositifs.

### 2.1 Conditions d'injection

Considérons le cas simple de deux couches consécutives, la première constituée d'un métal ferromagnétique et la deuxième d'un semi-conducteur comme illustré

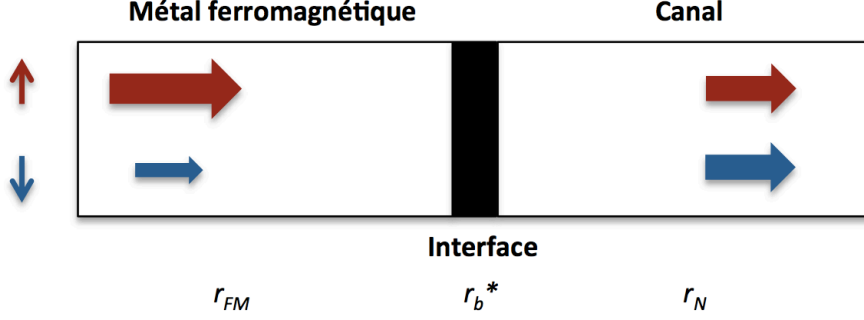


FIGURE II.6 – Interface entre le métal ferromagnétique et le canal dans lequel on veut propager une information de spin. Les flèches représentent les populations en spin de chaque zone.  $r_{FM}$  et  $r_N$  sont les résistances dépendantes du spin respectivement dans le métal ferromagnétique et dans le canal.  $r_b^*$  est la résistance d'interface multipliée par la section et peut être contrôlée par l'ajout d'une barrière tunnel.

sur la figure II.6. La figure II.6 montre trois zones : le métal ferromagnétique, l'interface et le canal, porteur de l'information en spin. Les propriétés de ces trois zones sont très différentes, et on va s'intéresser ici plus particulièrement aux résistances dépendantes du spin de ces trois zones :  $r_{FM}$ ,  $r_b^*$  et  $r_N$ , qui s'expriment ainsi :

$$r_{FM} = \rho_F l_{sf}^F$$

$$r_N = \rho_N l_{sf}^N$$

$$r_b^* = R_b S$$

où  $\rho_F$  et  $\rho_N$  sont respectivement la résistivité du métal ferromagnétique et du canal,  $l_{sf}^F$  et  $l_{sf}^N$  sont respectivement les longueurs de diffusion du spin du métal ferromagnétique et du canal, elles correspondent à la longueur caractéristique sur laquelle l'électron conserve son spin dans le matériau,  $R_b$  est la résistance d'interface et  $S$  la section de l'interface.

Typiquement, pour le cobalt  $r_{FM} = 4.5 \cdot 10^{-15} \Omega \cdot m^2$  ( $l_{sf} = 60 nm$ ) et par exemple pour GaAs (dopé  $n = 10^{16} cm^{-3}$ )  $r_N = 4 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot m^2$  ( $l_{sf} = 2$  microns) [50].

On peut exprimer la polarisation en spin du courant en fonction de ces grandeurs [50] :

$$P_{injection} = \frac{J_+ - J_-}{J_+ + J_-} = \frac{\beta r_{FM} + \gamma r_b^*}{r_{FM} + r_N + r_b^*}$$

$\beta$  et  $\gamma$  sont ici les coefficients d'assymétrie en spin du matériau ferromagnétique et de la résistance d'interface.



Les résistivités des canaux majoritaires (+) et minoritaires (-) en spin dans le métal ferromagnétique et dans le canal s'écrivent respectivement :

$$\rho_{\pm}^F = 2(1 \mp \beta)\rho_F$$

$$\rho_{\pm}^{sc} = 2\rho_N$$

La résistance d'interface dépendant du spin s'exprime quant à elle ainsi :

$$r_{+(-)} = 2r_b^*[1 - (+)\gamma]$$

Nous allons nous intéresser à la polarisation en spin du courant dans deux cas particuliers : le cas où il n'y a pas de barrière entre le métal ferromagnétique et le canal, et le cas où il y a une barrière.

### 2.1.1 Cas sans barrière

On a alors  $r_b^* = 0$  et donc :

$$P_{injection} = \frac{\beta r_{FM}}{r_{FM} + r_N}$$

On apprend ici que la polarisation du courant à l'entrée du semi-conducteur n'est pas égale à celle du métal ferromagnétique et est modulée par le ratio entre les résistances dépendantes du spin du système. Or, comme on a  $r_N \gg r_{FM}$ , on obtient

$$P_{injection} \ll \beta$$

### 2.1.2 Cas avec barrière

Dans ce cas, si  $r_b^*$  est suffisamment élevé (ce qui peut être le cas car on contrôle nous-mêmes l'épaisseur de la barrière), alors il domine les autres termes du ratio et on récupère une polarisation en spin du courant :

$$P = \gamma$$

On note que bien que  $\beta$  et  $\gamma$  soient différents, l'un représentant le coefficient d'asymétrie en spin du métal ferromagnétique et de l'interface, ils sont du même ordre de grandeur pour une électrode  $Co/Al_2O_3$  avec  $\beta \sim \gamma \sim 0.3 - 0.4$

On voit ici qu'il est essentiel d'insérer une barrière tunnel entre le métal ferromagnétique et le semi-conducteur pour pouvoir injecter dans celui-ci un courant polarisé en spin. Essayons de comprendre physiquement ce qu'il se passe.

Loin de l'interface, dans la couche ferromagnétique, les deux canaux de spin sont dissymétriques, du fait des conductivités différentes des spins "up" et "down".

Dans la figure II.6, le canal de spin "up" est pris majoritaire. Au contraire, loin de l'interface du côté du canal, les deux canaux de spin sont équilibrés. Ces conditions aux limites impliquent un transfert d'électrons du canal de spin "up" vers le canal de spin "down". Le temps de vie de spin étant bien supérieur au temps de collision moyen, ce renversement de spin ne peut s'effectuer avant une longueur caractéristique que l'on nomme  $l_{sf}$ , avec  $l_{sf} > \lambda$ ,  $\lambda$  étant le libre parcours moyen de l'électron dans le matériau considéré. Il va donc y avoir de part et d'autre de l'interface ferromagnétique/non magnétique l'existence d'une zone où les électrons de spins "up" s'accumulent et où les électrons de spin "down" sont en déficit par rapport à la situation d'équilibre, d'où le nom de "zone d'accumulation de spin".

Dans cette zone, on a une levée de dégénérescence du potentiel électrochimique. S'il n'y a pas d'interface, alors on a continuité du potentiel électrochimique à l'interface, ce qui signifie qu'on a la même accumulation de spins de part et d'autre de l'interface. Mais comme on a une densité d'états bien plus importante dans le métal ferromagnétique, on a aussi une densité d'accumulation de spin (c'est à dire un nombre de spins accumulés) bien plus importante de ce côté. Si on a des temps de relaxation de spin similaires dans le métal ferromagnétique et dans le semi-conducteur alors cela signifie qu'on a beaucoup plus de spin flips dans le métal ferromagnétique et finalement on perd la polarisation en spin avant même d'être rentré dans le canal. Il se passe le phénomène similaire si on a la même densité d'états des deux côtés mais que le temps de vie de spin est plus petit dans le métal ferromagnétique [51] [50].

Pour restaurer une polarisation en spin du courant dans le semi-conducteur, il est nécessaire d'augmenter le nombre de retournements de spin du côté du semi-conducteur, pour cela il faut augmenter l'accumulation en spin du côté N. Dans ce but, il faut qu'une discontinuité du potentiel électrochimique en spin soit autorisée, qui ne peut être amenée que par une interface dépendant du spin. L'ampleur de cette discontinuité est alors proportionnelle à  $\gamma$  et on a

$$\mu_{+(-)}(z = 0^+) - \mu_{+(-)}(z = 0^-) = r_{+(-)}j_{+(-)}(z = 0)$$

avec  $\mu_{+(-)}$  le potentiel électrochimique des spins majoritaires (minoritaires) pris soit en  $0^-$  du côté du métal ferromagnétique soit en  $0^+$  du côté du canal.

## 2.2 Conditions de détection

On considère à présent le cas d'un canal semi-conducteur entre deux métaux ferromagnétiques, un injecteur et un collecteur. Le problème n'est plus seulement d'injecter un courant polarisé en spin dans un semi-conducteur, on doit aussi à présent être en mesure de le détecter. Pour cela, on doit conserver une différence de potentiel chimique entre les deux directions de spins sous le collecteur.

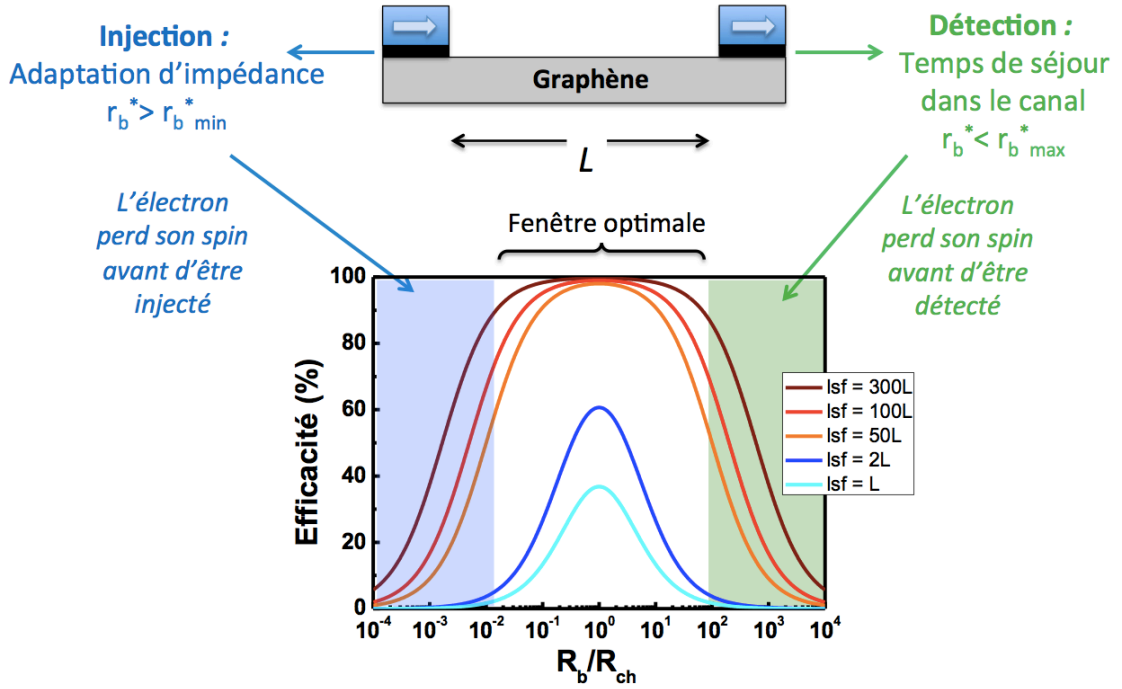


FIGURE II.7 – Efficacité (proportionnelle à la magnétorésistance) en fonction de la résistance de la barrière  $R_b$  normalisée par la résistance de spin du canal, pour différentes longueurs de canal  $L$ . Il existe une fenêtre optimale pour  $R_b$  dans laquelle la magnétorésistance est maximale. Cette fenêtre se réduit drastiquement pour une longueur de canal proche de la longueur de diffusion de spin.

La figure II.7 présente l'évolution de l'efficacité (proportionnelle à la magnétorésistance) en fonction de la résistance de la barrière normalisée par la résistance de spin du canal considérée pour différentes longueurs de canal  $L$ . On remarque qu'il existe une fenêtre optimale pour  $R_b$  dans laquelle le signal de magnétorésistance est maximum et vaut  $MR = \frac{\gamma^2}{1-\gamma^2}$ . Quantitativement, la condition pour se trouver dans une telle fenêtre est [51] :

$$r_N \frac{L}{l_{sf}^N} < r_b^* < r_N \frac{l_{sf}^N}{L}$$

Pour  $r_b^* \ll r_N \frac{L}{l_{sf}^N}$ , les discontinuités dans les potentiels électrochimiques induites par la résistance d'interface sont trop petites pour obtenir un courant polarisé significatif dans le semi-conducteur, nous avons déjà parlé de cette condition d'injection dans la partie 2.1 du chapitre II. Si on se trouve dans cette configuration, la relaxation du spin a lieu majoritairement dans les contacts, il s'agit de la situation de la plupart des études de l'état de l'art.

Penchons nous sur le cas  $r_b^* \gg r_N \frac{l_{sf}^N}{L}$ . On peut montrer que cette condition équivaut à  $\tau_n \gg \tau_{sf}$  où  $\tau_n$  est le temps de séjour moyen de l'électron dans le canal et  $\tau_{sf}$  est le temps de vie de spin [51]. Cela signifie que le temps de vie de spin est inférieur au temps de séjour moyen de l'électron, cela correspond au cas où la résistance de la barrière est trop importante et l'électron attend trop longtemps dans le canal avant d'être détecté. Il perd alors sa polarisation en spin dans le canal et la magnéto-résistance tend vers zéro.

Par ailleurs, on voit sur la figure II.7 que la fenêtre dans laquelle la magnéto-résistance mesurable est maximale se réduit drastiquement si la longueur du canal se rapproche ou est plus grande que  $l_{sf}$ .

En résumé, il est nécessaire d'insérer une résistance d'interface entre le métal ferromagnétique et le semi-conducteur suffisamment élevée pour éviter une dépolarisation du courant dans le métal, mais pas trop importante pour que le temps de vie de spin reste supérieur au temps de séjour dans la canal. La barrière tunnel dans les dispositifs doit donc être non seulement de haute qualité mais aussi avoir une résistance bien contrôlable qui nous permet de nous placer dans la bonne fenêtre. On verra dans la suite que les résultats ont été obtenus avec une barrière tunnel d'alumine de 1 nm d'épaisseur sur graphène épitaxié, et avec une barrière tunnel de nitrure de bore hexagonal sur graphène CVD.

### 3 Etat de l'art

La première étude visant à démontrer le potentiel du graphène comme plateforme pour transporter une information de spin date de 2006 et a été effectuée par Hill et al. [52]. Très vite, le groupe de Bart Van Wees aux Pays-Bas a présenté dans Nature [5] une autre étude bien plus quantitative sur du graphène exfolié. Ils y trouvent une longueur de diffusion de spin de l'ordre du micron. Plusieurs groupes ont a posteriori obtenu des résultats similaires : tout d'abord le groupe de Kawakami, à Riverside en Californie, puis un peu plus tard, le groupe de Barbaros Ozyilmaz à Singapour, et celui de Bernd Beschoten à Aachen. Plus récemment, le groupe de Dash (à Göteborg en Suède) et de Schönenberger (à Basel en Suisse) ont aussi publié à ce sujet. Dans tous ces résultats, on voit des tendances se dessiner au fil des années. Les premières études ont d'abord eu lieu sur du graphène exfolié [5] [53] [54] [55] [48]. Les valeurs de  $l_{sf}$  semblaient alors être limitées au micron, loin des prédictions théoriques d'une longueur de diffusion de spin de l'ordre de la centaine de microns [56]. Dans l'idée que le facteur crucial pour augmenter  $l_{sf}$  est la mobilité des électrons dans le graphène et que cette mobilité est limitée par le substrat de  $SiO_2$ , il s'en est suivi une volonté de découpler le graphène du substrat. Pour cela, deux idées sont proposées : on peut suspendre le graphène [57], ou le déposer sur du nitrure de bore hexagonal (h-BN) [58] [59], ou même faire les

deux [60]. On verra alors que si l'influence de la mobilité n'est pas claire, la qualité de la barrière tunnel se révèle être importante dans la mesure de la longueur de diffusion de spin. En même temps, ont émergé des études parallèles utilisant du graphène grande surface, avec du graphène épitaxié face Si [61], du graphène épitaxié face C [46], et du graphène CVD [62]. Enfin, l'année 2014 a vu émerger l'idée originale d'utiliser le nitrure de bore hexagonale (h-BN) comme barrière tunnel, aussi bien avec du graphène exfolié [63] qu'avec du graphène CVD [64]. Pour notre part, nous nous sommes tout d'abord intéressés au graphène épitaxié face C [46], et plus récemment, au graphène CVD avec une barrière tunnel de h-BN grande surface. Dans les deux cas, nous nous sommes attachés à la haute qualité de la barrière tunnel et à son impact sur le graphène.

Ces 7 dernières années ont donc vu un intérêt croissant dans le domaine. L'importance des barrières tunnel dans le dispositif est de mieux en mieux comprise par la communauté et même si les mécanismes de relaxation de spin dans le graphène représentent toujours une question ouverte, plusieurs groupes ont désormais mesuré des longueurs de diffusion de spin entre 10 et 100 microns.

Dans la suite, je présente les principales études sur le sujet. L'ensemble des résultats obtenus est résumé dans un tableau à la fin de cette présentation, le lecteur pressé peut d'ores et déjà s'y reporter.

### 3.1 Etudes sur graphène exfolié tout seul

#### 3.1.1 Premiers résultats

Tombros et al. [5] présentent en 2007 des mesures locales, non-locales et Hanle. Une couche de graphène exfoliée est recouverte d'une couche de 0.8 nm d'alumine évaporée. Quatre électrodes injectrices/déetectrices de Co sont alors définies par lithographie électronique. Dans une étude postérieure, Popinciuc et al. [65] révèlent

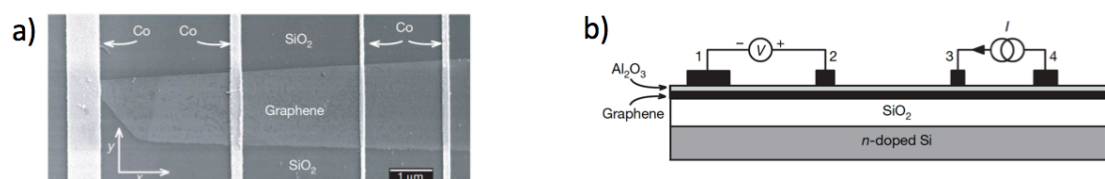


FIGURE II.8 – a) Image MEB du dispositif à quatre terminaux. On y voit une feuille de graphène exfoliée recouverte d'alumine puis de 4 électrodes de Co évaporé. b) Schéma d'une coupe transversale de la vanne de spin. Figure issue de [5].

que la barrière d'alumine déposée n'est pas continue. Une partie du graphène est donc en contact direct avec le cobalt, comme schématisé en figure II.9a). Les images

AFM présentées en figure II.9b) montrent la forte rugosité de la couche d'alumine déposée. L'aluminium ne mouille pas la surface et se présente davantage sous la forme d'agrégats plus ou moins coalescés.

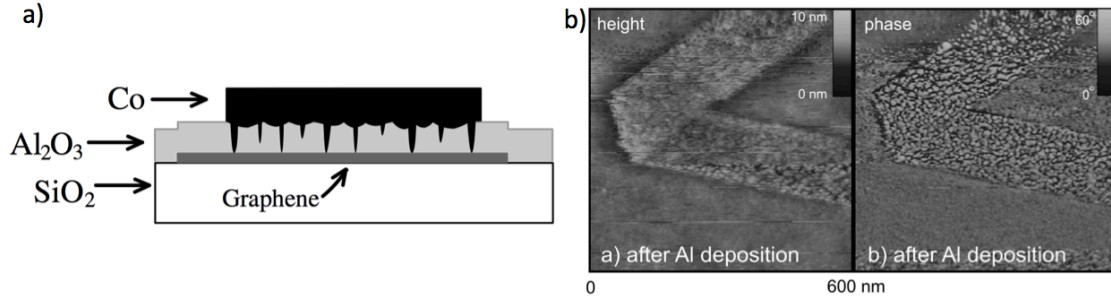


FIGURE II.9 – a) Schéma illustrant la discontinuité de la barrière d'alumine. A cause de cette discontinuité, un contact Co/graphène existe et court-circuite la barrière tunnel. Issu de [66]. b) Images AFM en hauteur et en phase ( $600 \times 600 \text{ nm}^2$ ). La couche d'alumine est nettement discontinue. Figure issue de [65].

Malgré cela, un signal de spin est mesuré en mesures locales et non locales. Ces signaux sont présentés en figure II.10. Les mesures sous champ montrées dans

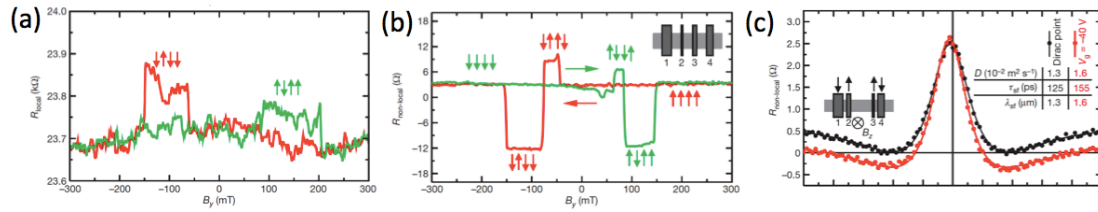


FIGURE II.10 – a) Résistance locale mesurée entre les contacts 2 et 3 en fonction du champ magnétique à 4K. Le signal mesuré est de l'ordre de  $100 \Omega$ , soit une magnétorésistance de 0,25%. b) Résistance non-locale en fonction du champ magnétique mesuré à 4K. c) Résistance non-locale en fonction du champ magnétique transverse appliqué. Le temps de vie de spin dans le dispositif est de l'ordre de 100ps. Figure tirée de [5].

la figure II.10 révèlent des  $\Delta R$  de l'ordre de  $100 \Omega$  et une magnétorésistance de 0.25% en local à 4K, avec une distance interélectrodes de 330 nm. Néanmoins, la faiblesse du signal obtenu le rendant difficile à distinguer du bruit, le groupe de Gröningen s'est focalisé sur les mesures non-locales. Celles-ci donnent un signal de spin  $\Delta R = 10 - 20 \Omega$ .

La longueur de diffusion de spin est déduite des mesures Hanle qui mènent à une

valeur de  $1.6\mu m$ . La polarisation en spin du courant injectée est faible et est évaluée à 10%. La mobilité est ici estimée à  $2000\text{ cm}^2/Vs$ .

Les résultats obtenus sont intéressants mais loin des attentes que l'on pouvait alors avoir avec le graphène [56].

### 3.1.2 Influence de la résistance de contact et de la barrière tunnel

Le groupe de Roland Kawakami s'intéresse à du graphène exfolié en monocouche et en bicouche et utilise une barrière tunnel de  $MgO$  évaporée [53] [67] [48]. En réalité, l'oxyde de magnésium mouille mal sur le graphène et le groupe dépose une couche de  $TiO_2$  pour aider le  $MgO$  à mouiller. Ils espèrent ainsi éviter les clusters et pinholes. La figure II.11 montre un schéma et une image MEB de leur dispositif.

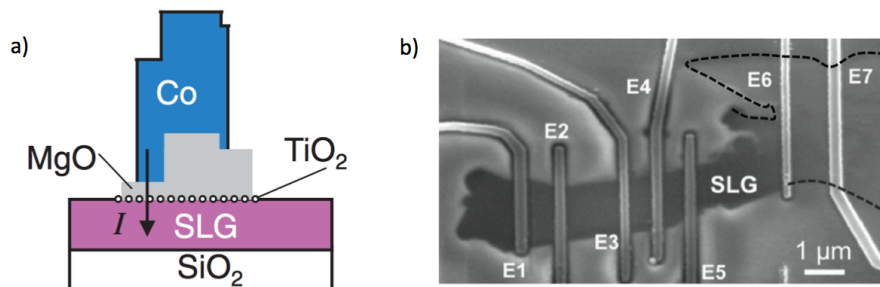


FIGURE II.11 – a) Schéma du contact Co/MgO/ $TiO_2$ /graphène obtenu par évaporation sous angle. La flèche indique là où passe le courant. b) Image MEB du dispositif. On aperçoit une couche de graphène exfoliée ("SLG" pour single layer graphene), recouverte de 7 électrodes de MgO/Co. Figure tirée de [48].

Des signaux de spin en configuration locale, non locale et Hanle sont observés, et sont présentés sur la figure II.12.

Les auteurs ont mis en oeuvre différentes résistances d'interface (leurs barrières ont plus ou moins de pinholes) et font part d'une augmentation du temps de vie de spin avec la résistance de l'interface. Ceci rejoint la partie 2.1 de ce chapitre et suggère que le temps de vie de spin mesuré n'est pas une propriété intrinsèque du graphène mais est lié à la relaxation dans les contacts.

Il est intéressant de noter que plus tard, en 2014, Idzuchi et al. [49] se sont intéressés aux données de cette équipe, et leur réinterprétation prenant en compte la relaxation dans les électrodes permet d'extraire le temps de vie de spin dans le graphène et non dans tout le dispositif. Les résultats sont présentés dans la figure II.13.

En 2012, nous avons publié nos travaux mettant en évidence l'influence de la barrière tunnel pour le transport efficace de spin. Ceux-ci ont été suivis en 2013 par

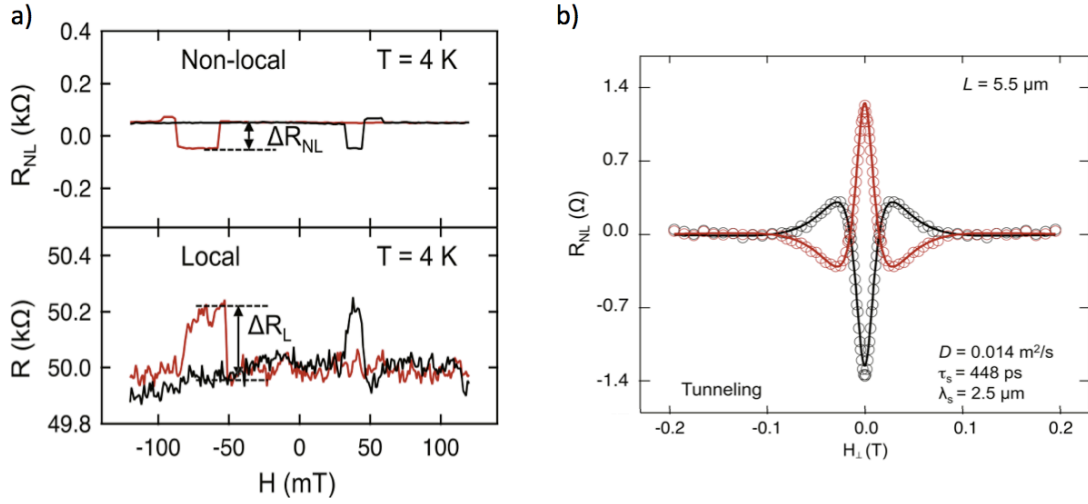


FIGURE II.12 – a) Signaux de spin obtenus en configuration locale et non-locale à 4K. b) Courbe Hanle pour un dispositif à 300K. Figure tirée de [48].

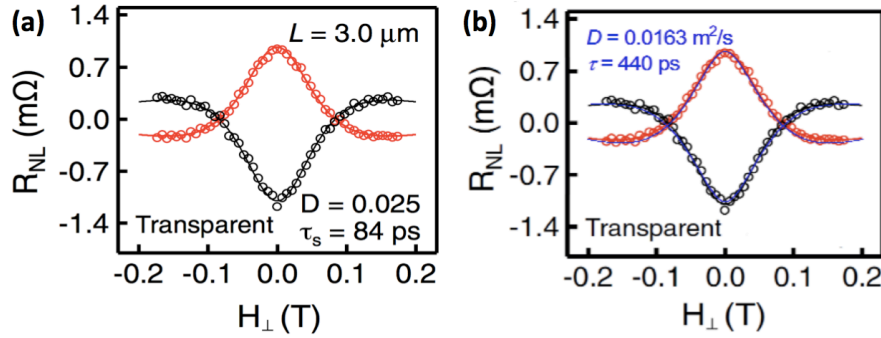


FIGURE II.13 – a) Figure tirée de [54]. Les contacts sont considérés transparents car la résistance d'interface  $R_C$  est inférieure à  $0.3k\Omega$ . Le temps de vie de spin déduit par Han et al. [54] est de 84 ps. b) Figure tirée de [49]. La même courbe est réinterprétée par Idzuchi et al. [49] en prenant en compte les contacts. Le temps de vie de spin trouvé est de 440 ps.

Volmer et al. [68] qui se sont intéressés à l'aide de mesures Hanle à la dépendance du temps de vie de spin avec la mobilité et le produit  $R_C A$  de l'électrode,  $R_c$  étant la résistance d'interface et  $A$  la surface de l'électrode. Leur étude est réalisée sur des monocouches et bicouches de graphène exfolié.

Sur la figure II.14b), on voit que le temps de vie de spin dans le dispositif augmente avec la résistance du contact. A nouveau, ceci rejoint le paragraphe précédent, tant qu'on ne dépasse pas une résistance de barrière seuil, on mesure la relaxation vers les contacts et non une propriété intrinsèque du graphène.



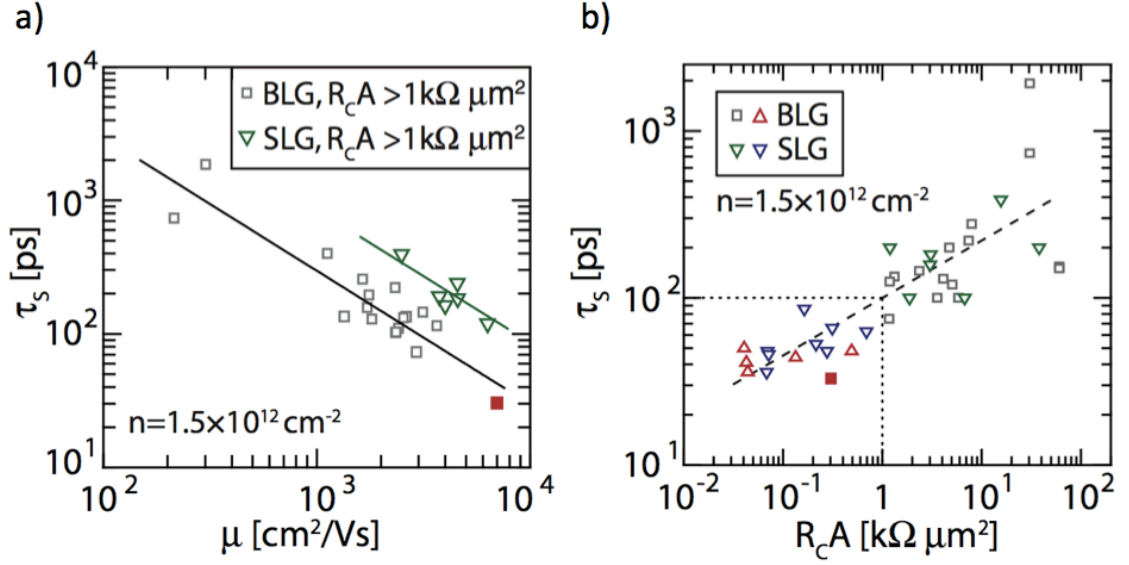


FIGURE II.14 – a) Temps de vie de spin en fonction de la mobilité. b) Temps de vie de spin en fonction du produit  $R_c A$ ,  $R_c$  étant la résistance de contact et  $A$  l'aire du contact. Figure tirée de [68].

### 3.2 Tentative de découplage du substrat

A partir de 2012, on voit apparaître dans la littérature des tentatives pour découpler le graphène du substrat de  $Si/SiO_2$ , dans le but de s'affranchir de l'influence de celui-ci. Les gens suivent ici la même voie que pour l'électronique conventionnelle à base de graphène. On recense ici plusieurs essais pour découpler le graphène de la surface de  $Si/SiO_2$ . Plusieurs techniques ont été proposées :

#### 3.2.1 Suspension du graphène (2012)

Guimaraes et al. [57] présentent une étude sur du graphène exfolié suspendu. Le dispositif est présenté en figure II.15a) et b). La barrière tunnel d'alumine de 1 nm d'épaisseur est déposée par évaporation, comme les électrodes ferromagnétiques de Co. La mobilité trouvée est de l'ordre de  $10^5 cm^2/Vs$  et les mesures Hanle présentées en figure II.15c) révèlent un temps de vie de spin de 150 ps, comparable aux résultats du même groupe pour le graphène sur  $SiO_2$ . Les auteurs expliquent que le temps de vie de spin est ici limité par les régions extérieures supportées par la résine LOR. Comme le coefficient de diffusion mesuré est 10 fois plus élevé, ils extraient une longueur de diffusion de spin de  $4.7 \mu m$ . En fait, il faut bien voir que (comme je l'ai évoqué avant) le temps de vie de spin  $\tau_{sf}$  et la longueur de diffusion de spin mesurés ici ne sont pas forcément intrinsèques au graphène mais plutôt des

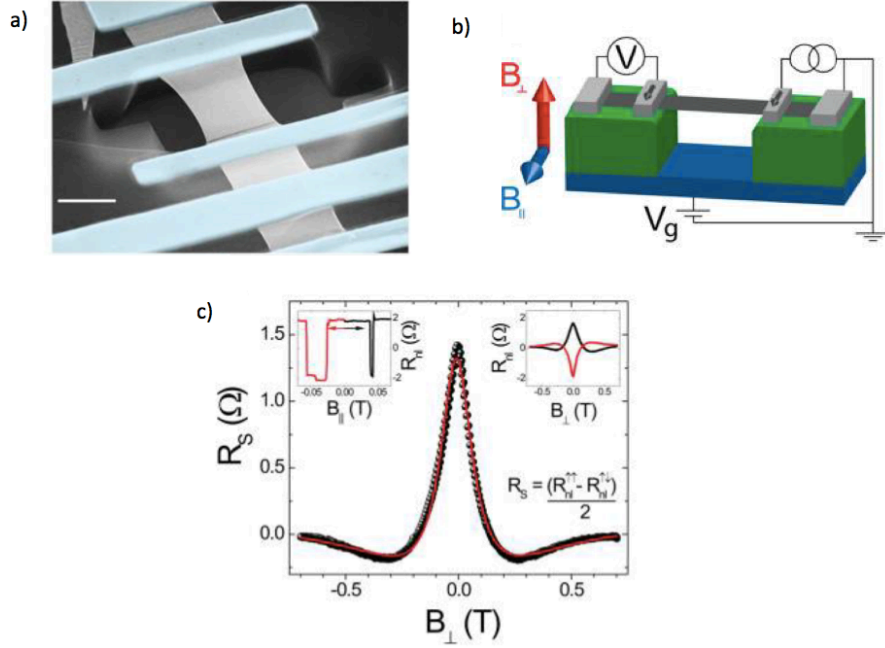


FIGURE II.15 – a) Image MEB d'un dispositif. En bleu les électrodes évaporées  $Al_2O_3/Co$  (1nm/60nm), en blanc, la feuille de graphène exfoliée et en noir en haut de l'image, on aperçoit la résine LOR. b) Schéma du dispositif. La résine LOR est ici en vert. c) Signal de spin en fonction du champ magnétique transverse appliqué. On voit la précession de Hanle. En inset gauche, résistance non locale en fonction du champ magnétique parallèle appliqué. En inset droit, résistance non locale en fonction du champ magnétique transverse appliqué. Figure tirée de [57].

bornes inférieures. En effet, dans cette étude, alors que la mobilité est très élevée et que l'on se rapproche des conditions optimales pour le transport classique (le graphène est découplé du substrat), la valeur trouvée pour  $l_{sf}$  est juste multipliée par 3 par rapport aux résultats sur  $SiO_2$ . Les auteurs reconnaissent l'influence des régions extérieures mais négligent probablement celle des contacts qui sont source de relaxation.

En plus des résidus de résine évoqués par eux, les électrodes situées entre l'électrode injectrice et l'électrode détectrice jouent le rôle d'absorbeur de spin (comme on l'a vu dans la partie 2.1) et induisent de la relaxation. Ceci est surtout vrai si les barrières tunnel n'ont pas une résistance assez forte. Ainsi, il est possible que les auteurs mesurent ici principalement le temps de relaxation vers les électrodes  $\tau_{esc}$  et que le temps de vie intrinsèque dans le graphène  $\tau_{sf}$  soit réellement augmenté. Si on se réfère à la formule II.2 évoquée dans la partie 1.3 de ce chapitre, il est difficile de mesurer une augmentation de  $\tau_s$  lorsque le terme  $\tau_{esc}$  domine

toujours, même si en réalité on a très fortement augmenté le  $\tau_{sf}$  intrinsèque du graphène.

### 3.2.2 Dépôt du graphène sur du h-BN exfolié (2012)

Zomer et al. [58] présentent une étude sur du graphène exfolié déposé sur du h-BN exfolié.

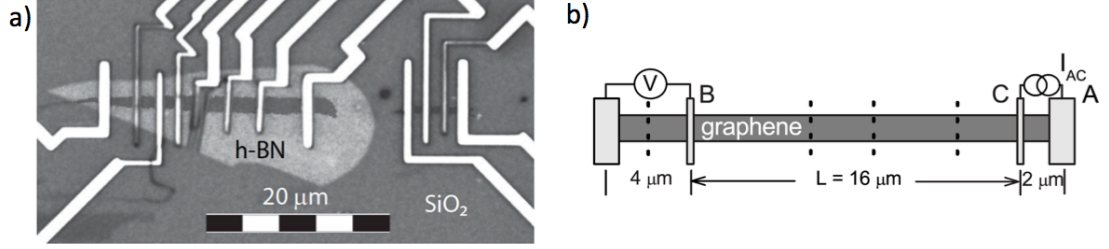


FIGURE II.16 – a) Photo de deux dispositifs sur graphène. A droite, le graphène est sur  $SiO_2$ , à gauche, le graphène est sur h-BN. b) Schéma de la géométrie non-locale. Les contacts non utilisés pour la mesure sont en pointillés et peuvent induire la relaxation des spins dans le canal. Issu de [58].

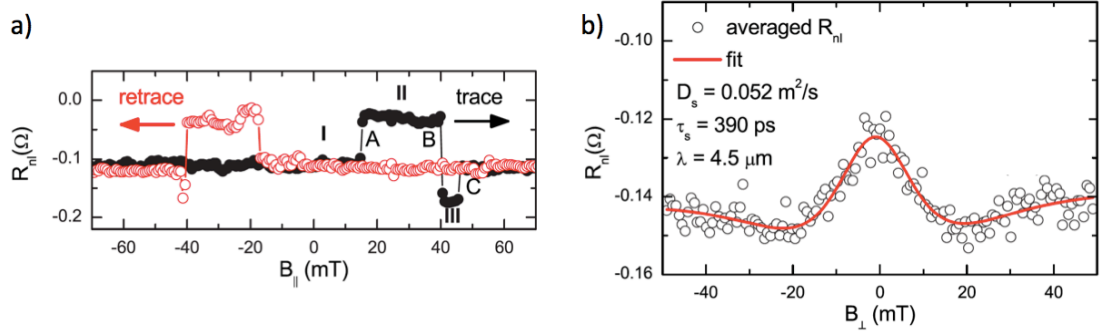


FIGURE II.17 – a) Résistance non-locale en fonction du champ magnétique. b) Résistance non-locale en fonction du champ magnétique transverse appliqué. Le temps de vie de spin dans le dispositif est estimé à 390 ps. Figure tirée de [58].

La barrière tunnel est ici de l'oxyde de titane  $TiO_2$  et n'est présente que sous les électrodes ferromagnétiques. La mobilité trouvée est de  $40000 cm^2/Vs$ . Les mesures Hanle révèlent un temps de vie de spin de 390 ps et la longueur de diffusion de spin déduite est de  $4.5 \mu m$ . La particularité de cette étude réside dans la grande distance inter-électrode :  $16 \mu m$  séparent l'électrode d'injection et l'électrode de détection (séparées par de nombreuses électrodes ferromagnétiques).

Dans cette étude, le groupe retrouve la même valeur de  $l_{sf}$  obtenue pour le graphène suspendu alors que la mobilité mesurée est un ordre de grandeur en dessous, suggérant bien que la mobilité n'est pas ici le seul facteur agissant sur les mécanismes de relaxation de spin. Comme expliqué précédemment, chacune des nombreuses électrodes rencontrées par l'électron (cf figure II.16) va agir comme source de relaxation et réduire le temps de vie de spin mesuré.

### 3.2.3 Encapsulation du graphène entre deux couches de h-BN (2014)

Récemment, Guimaraes et al. [59] ont présenté une nouvelle étude sur du graphène exfolié encapsulé entre deux couches de BN exfoliées. La mobilité mesurée

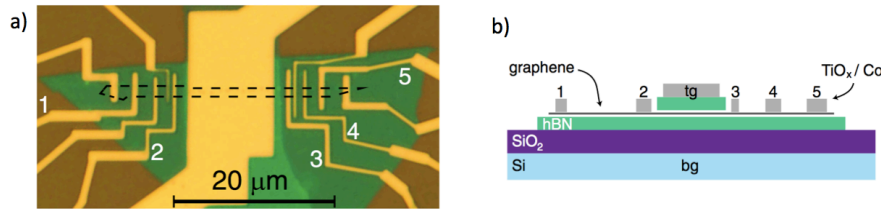


FIGURE II.18 – a) Photo du dispositif. En vert le h-BN situé sous le graphène et en pointillé la feuille de graphène. b) Schéma du dispositif vu de côté. On voit que seule la partie centrale est encapsulée par deux feuilles de h-BN. Figure tirée de [59].

est de l'ordre de  $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Avec des mesures Hanle présentées en figure II.19, Guimaraes et al. trouvent un temps de diffusion de spin de l'ordre de 1 ns et une longueur de diffusion de spin de l'ordre de  $10 \mu\text{m}$ . Ils montrent ainsi que l'encapsulation du graphène permet d'augmenter le temps de vie de spin dans le graphène, notamment parce que le h-BN le protège des contaminations extérieures type résidus de résine. Par ailleurs, ils prennent en compte le fait que tout le dispositif n'est pas encapsulé et estiment le temps de vie de spin dans la région encapsulée à 3 ns. Même si le h-BN semble ici améliorer le  $l_{sf}$  mesuré, la problématique de la relaxation vers les nombreux contacts et les régions extérieures reste présente, et donc la valeur trouvée reste inférieure aux attentes.

### 3.2.4 Suspension de l'ensemble graphène/h-BN

Tout aussi récemment, Drögeler et al. [60] présentent une étude originale dans la manière de fabriquer l'échantillon. Au lieu de déposer du graphène exfolié sur du h-BN, puis de réaliser les étapes lithographiques nécessaires à la définition des électrodes et des amenées de courant, ils ont fait l'inverse ! Ils ont tout d'abord défini les amenées de courant et les électrodes de Co/MgO, puis ils ont déposé

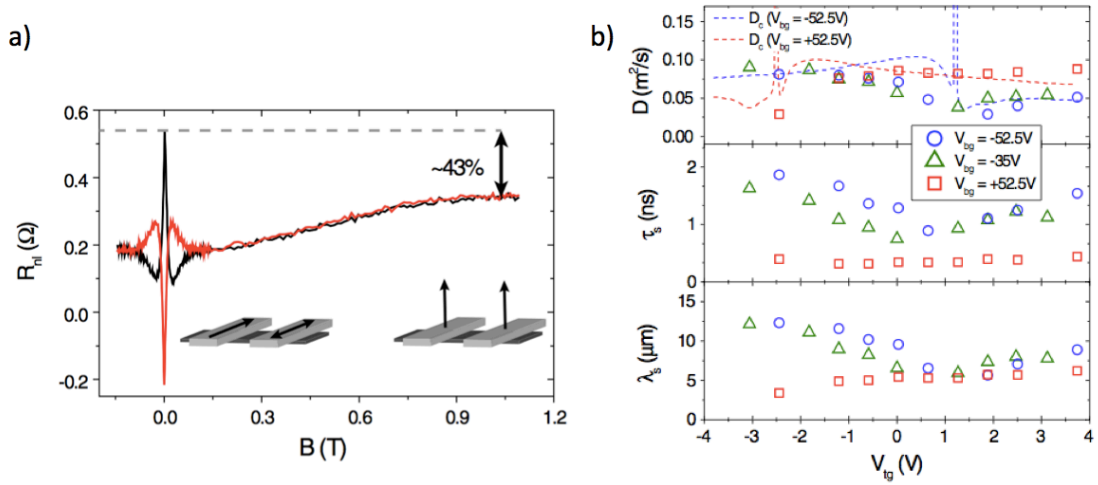


FIGURE II.19 – a) Résistance en fonction du champ magnétique transverse. On voit la précession de Hanle très piquée autour de 0. b) Coefficient de diffusion en spin  $D$ , temps de relaxation de spin et longueur de diffusion de spin (déduite des deux précédents avec  $\lambda_s = \sqrt{D\tau_s}$ ) en fonction des tensions appliquées en top gate et en back gate. Figure tirée de [59]

dessus l'empilement graphène/h-BN. Leur procédé de fabrication des échantillons et l'échantillon en résultant sont représentés dans la figure II.20.

Cette étude a été réalisée avec des monocouche, bicouche et tricouche de graphène. La figure II.21 compare les résultats obtenus dans cette étude (symboles pleins entourés en rouge) avec ceux obtenus dans l'étude de Volmer et al. [68] (symboles vides entourés en bleu).

La figure II.21a) montre qu'alors qu'on avait l'impression que  $\tau_s$  diminuait avec la mobilité, quand on se place dans les bonnes conditions, on a en fait aucune idée de son influence.

On voit sur la figure II.21b) qu'en augmentant la résistance d'interface avec de bonnes barrières tunnel, on augmente le temps de vie de spin dans le graphène d'un ordre de grandeur, leur permettant d'atteindre en quelques études un temps de vie de spin de l'ordre de la nanoseconde et une longueur de diffusion de spin de  $10\mu m$ . Il reste à ce groupe une meilleure optimisation du graphène ainsi que le problème des nombreuses électrodes ferromagnétiques qui constituent des réservoirs de relaxation de spin le long du canal.

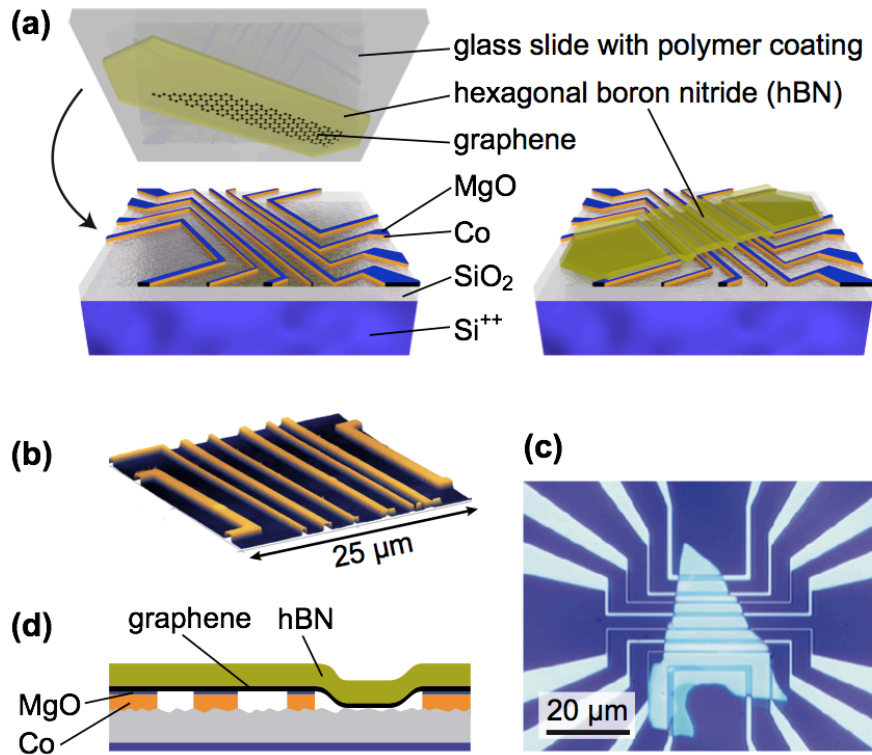


FIGURE II.20 – a) Technique de transfert de l’empilement graphène/h-BN sur les électrodes pour fabriquer les vannes de spin. b) Image AFM des électrodes ferromagnétiques avant le dépôt du graphène/h-BN c) Photo du dispositif complet, sur lequel on voit les électrodes ferromagnétiques recouvertes de l’empilement graphène/h-BN. d) Schéma du dispositif final vu de côté. Figure tirée de [60].

### 3.3 Etudes sur graphène grande échelle

Parallèlement à cette volonté de découplage de la couche de graphène sur le substrat, le graphène paraissant prometteur, la question de l’intégration à grande échelle de tels dispositifs a commencé à se poser. Les premières études sur du graphène produit à grande échelle ont émergé. On peut aussi noter qu’avec le graphène produit sur une grande surface, l’expérimentateur n’a plus besoin d’aller le repérer au microscope et de concevoir des dispositifs différents pour chaque échantillon exfolié. Cet aspect a aussi participé à l’émergence des travaux sur graphène grande échelle.

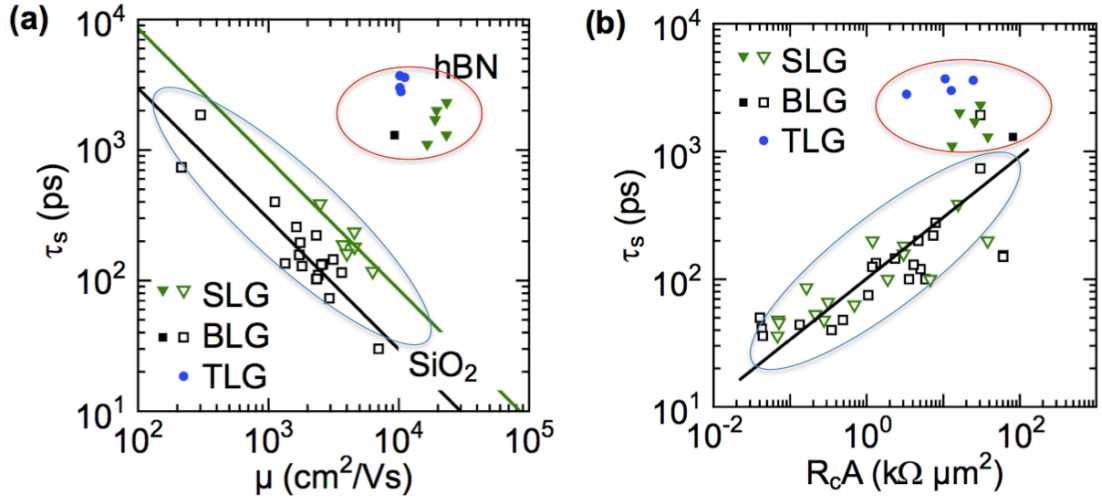


FIGURE II.21 – Entourés en bleus, anciens résultats issus de l'étude de Volmer et al. [68], entourés en rouge, nouveaux résultats issus de l'étude de Drogeler et al. [60]. a) Temps de vie de spin en fonction de la mobilité. b) Temps de vie de spin en fonction du produit  $R_c A$ . On voit qu'avec une bonne barrière tunnel, le temps de vie de spin ne dépend plus du produit  $R_c A$  et est un ordre de grandeur supérieur. Figure adaptée de [60].

### 3.3.1 Sur graphène CVD mono et bicouche (2011)

Avsar et al. [62] (groupe de Ozyilmaz en collaboration avec Bern Beschoten) présentent en 2011 la première étude à ce sujet sur du graphène CVD. La croissance de graphène est faite sur Cu, jusqu'à ce qu'on ait une couverture de 95% de monocouche et de 40% de bicouche. Après transfert sur un substrat de  $Si/SiO_2$ , ils ont pu étudier à la fois la monocouche et la bicouche. Les mobilités trouvées sont respectivement de  $1400 \text{ cm}^2/Vs$  et  $2100 \text{ cm}^2/Vs$ , on peut noter que ce sont des valeurs proches des mobilités typiques du graphène exfolié. La figure II.22 présente le dispositif.

Les auteurs ont obtenu des résultats à la fois dans la monocouche et la bicouche de graphène. La figure II.23 les présente dans le cas de la monocouche, les courbes obtenues dans le cas de la bicouche sont similaires, avec  $\Delta R_{nl} \approx 0.15\Omega$ .

Avsar et al. déduisent de ces mesures un temps de vie de spin de 180 ps et une longueur de diffusion de spin de  $1.1\mu m$  pour la monocouche et un temps de vie de spin de 285 ps et une longueur de diffusion de spin de  $1.35\mu m$  pour la bicouche. Par ailleurs, leurs mesures en température montrent que la longueur de diffusion de spin dans le graphène ne semble pas dépendre de la température.



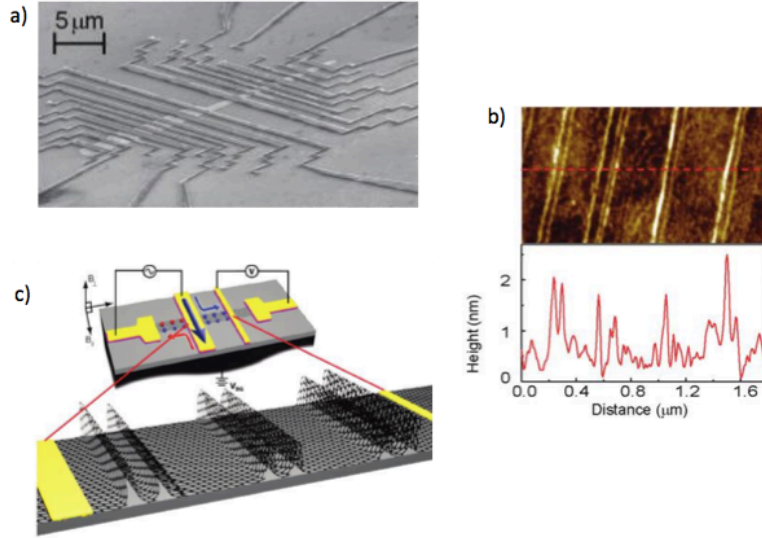


FIGURE II.22 – a) Image MEB du dispositif. b) Image AFM montrant les reliefs schématisés en c). c) Schéma du dispositif entier où l'on voit la géométrie de mesure non-locale. Figure tirée de [62].

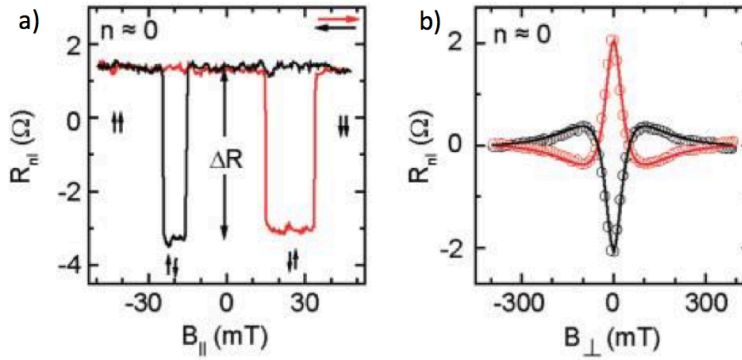


FIGURE II.23 – a) Résistance non locale en fonction du champ magnétique parallèle. b) Résistance non locale en fonction du champ magnétique perpendiculaire. On voit la précession de Hanle. Figure tirée de [62].

### 3.3.2 Sur du graphène épitaxié, face Si (2012)

Maassen et al. [61] utilisent comme canal du graphène épitaxié sur SiC, face Si. Le lecteur pourra se référer à la partie 1.2 du chapitre I pour avoir un aperçu des principales différences entre faces Si et C. La mobilité mesurée est de  $1900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . La figure II.24 présente le dispositif utilisé.

La figure II.25 montre les résultats obtenus. Les auteurs déduisent une longueur



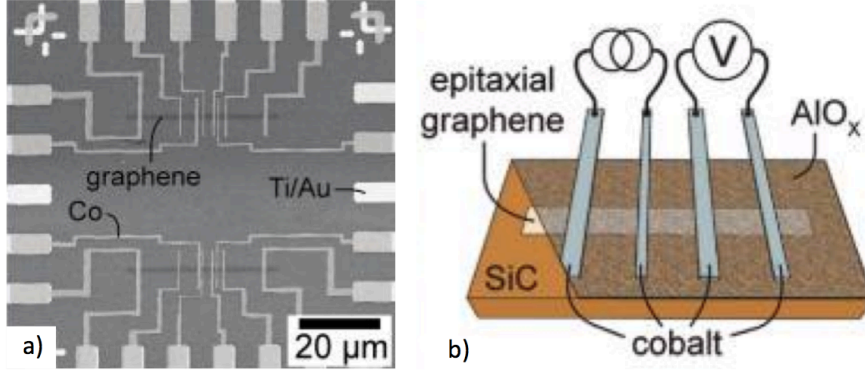


FIGURE II.24 – a) Image MEB de deux dispositifs de vannes de spin sur deux morceaux de graphène définis par lithographie e-beam suivie d'un plasma d'oxygène. b) Schéma du dispositif. La couche d'alumine recouvre ici tout l'échantillon. Figure tirée de [61].

de diffusion de  $1\mu m$ , et un temps de vie de spin dans le dispositif de 2.4 ns. Alors qu'on n'observe pas de différence notable de ces valeurs avec la température dans le graphène exfolié, Maassen et al. observent ici une diminution de  $\tau_{sf}$  et de  $l_{sf}$  lorsque l'on augmente la température. Ils attribuent cela à une diffusion de Coulomb sur des états localisés liés à la couche d'interface avec le substrat de SiC. Le graphène épitaxié sur la face Si du SiC est assez singulier (notamment du fait de la présence de cette buffer layer) et cela explique les résultats particuliers obtenus dans cette étude.

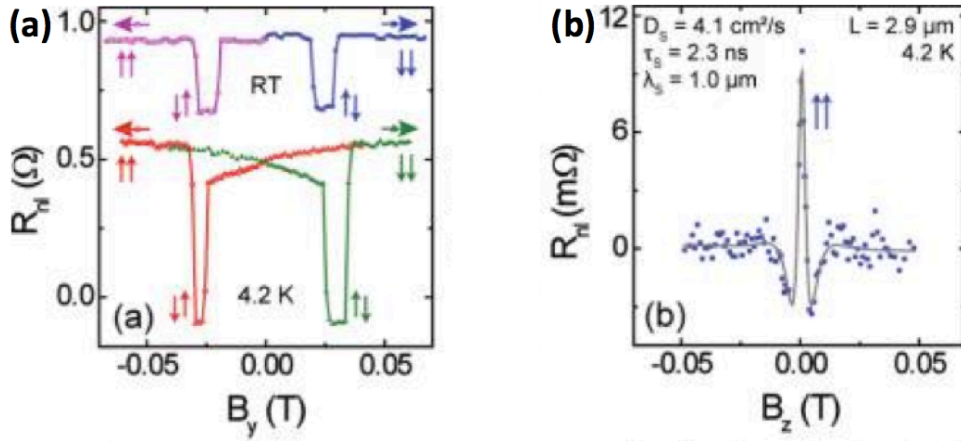


FIGURE II.25 – Résistance non locale en fonction du champ magnétique parallèle (a) et transverse (b). Figure tirée de [61].

### 3.3.3 Sur du graphène épitaxié, face C (2012)

Pendant ma thèse, j'ai travaillé sur du graphène épitaxié face C, avec des échantillons comportant entre 3 et 10 couches découplées de graphène dans lesquels j'ai mesuré une mobilité de  $17000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . La figure II.26 présente un schéma et une image MEB des échantillons ainsi qu'une courbe obtenue en configuration locale. On voit ici que le signal obtenu est complètement discernable du bruit, et ne nécessite pas que nous nous placions en configuration non-locale. On peut déduire de ces mesures une longueur de diffusion de spin  $l_{sf}$  de l'ordre de  $100 \mu\text{m}$ .

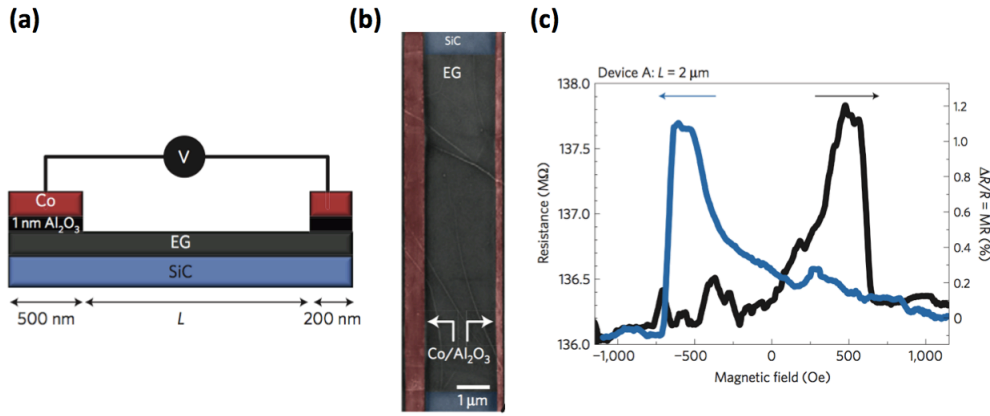


FIGURE II.26 – a) Schéma de l'échantillon en mesure locale. b) Image MEB de l'échantillon c) Résistance locale en fonction du champ magnétique. Figure issue de [23].

Les forts signaux obtenus peuvent s'expliquer par le travail conséquent sur la barrière tunnel, ici de très haute qualité [69] [70]. Cette barrière tunnel nous permet de nous trouver dans un régime où nous mesurons bien les propriétés intrinsèques du graphène et non la relaxation du spin dans les contacts. Je reviendrai sur ces résultats dans la partie 6 du chapitre II.

Il ressort des études vues jusqu'ici sur graphène exfolié que d'une part le h-BN semble améliorer la qualité du dispositif et que d'autre part, le temps de vie du spin dans le graphène augmente avec la qualité de la barrière tunnel. Une idée originale consiste alors à tenter d'utiliser le h-BN comme barrière tunnel. Trois groupes (connus pour l'instant) ont essayé cette alternative : les groupes de Dash, de Schönenberger et notre groupe.

### 3.4 Le h-BN, une nouvelle barrière ?

#### 3.4.1 Graphène exfolié sous h-BN CVD (2014)

Le groupe de Dash présente en 2014 une étude avec du graphène exfolié recouvert d'une couche de h-BN réalisée par CVD [63]. Le dispositif et les résultats obtenus sont présentés dans la figure II.27. Tout comme le groupe de Beschoten,

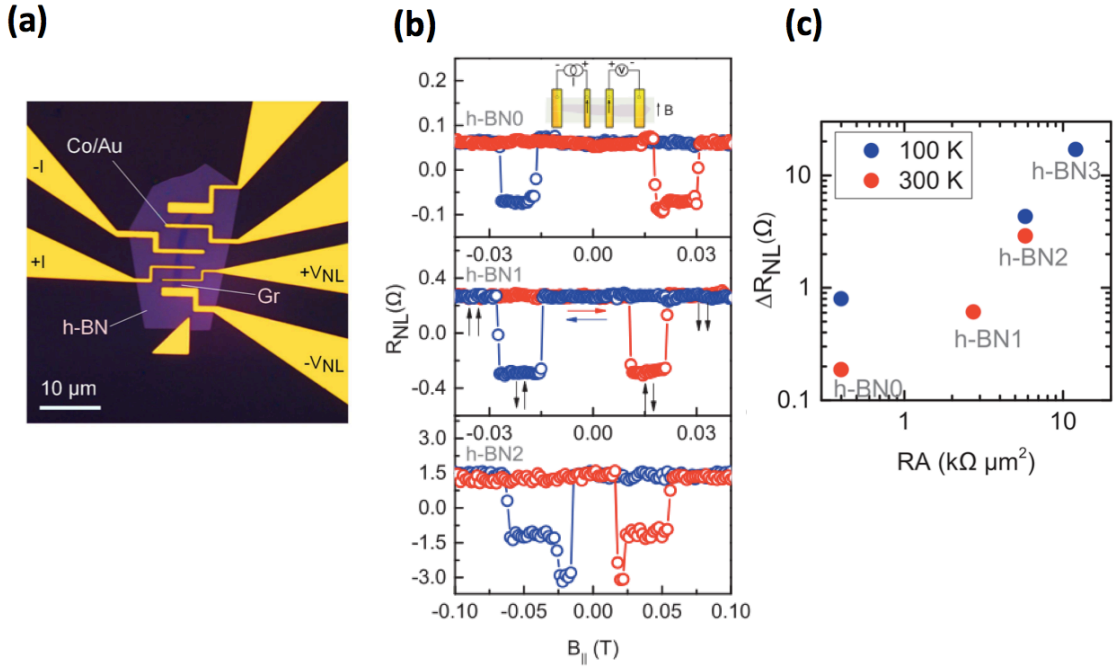


FIGURE II.27 – a) Image optique du dispositif colorée, sur laquelle on peut voir le dispositif multi-terminaux de transport de spin. Le graphène est recouvert d'une couche de h-BN faisant office de barrière tunnel. Les électrodes ferromagnétiques sont en Co. b) Mesures non-locales de la résistance en fonction du champ magnétique. c) Evolution du signal de spin non-local en fonction du produit  $RA$  où  $R$  est la résistance de la barrière et  $A$  sa surface. Figure issue de [63].

les auteurs ont étudié l'influence du produit  $RA$  ici sur le signal de spin. On peut voir sur la figure II.27c) que celui-ci augmente avec la résistance de la barrière, suggérant que l'on mesure le temps de relaxation dans les contacts. Le temps de vie dans le dispositif déduit de mesures Hanle est de 0.46 ns et la longueur de diffusion de spin est de  $1.4\mu m$ .

### 3.4.2 Graphène CVD, sous h-BN CVD (2014)

#### Groupe de Schönenberger

Le groupe de Schönenberger présente une étude où le graphène et la barrière tunnel de h-BN sont tous deux réalisés par CVD [64]. Sur la figure II.28a), on peut voir une image MEB de leur dispositif. La figure II.29 présente les résultats obtenus

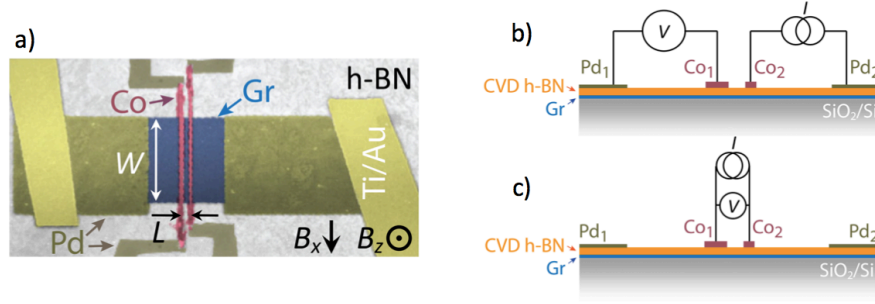


FIGURE II.28 – a) Image MEB du dispositif à quatre terminaux. La largeur  $W$  est de  $8\mu m$  et la distance  $L$  entre les électrodes ferromagnétiques est de  $1\mu m$ . b) Méthode de mesure en configuration non-locale. c) Méthode de mesure en configuration locale. Figure issue de [64].

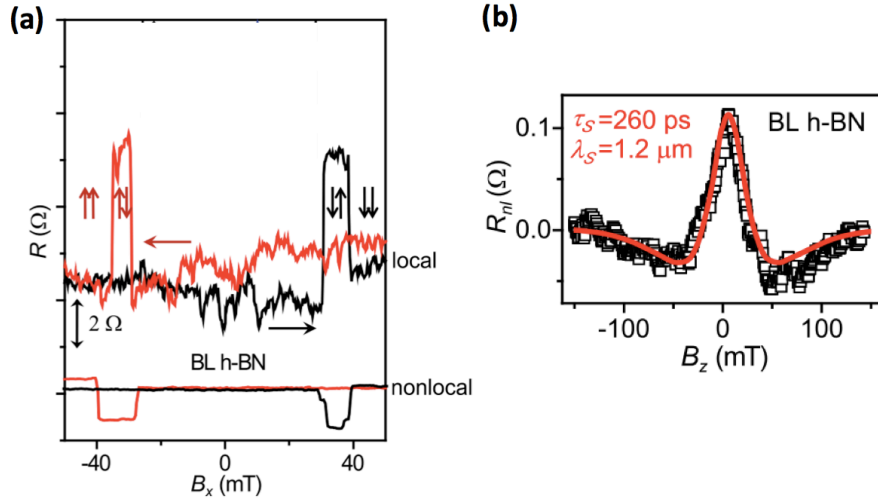


FIGURE II.29 – a) Résistance en fonction du champ magnétique parallèle en configuration locale et non-locale. b) Résistance non locale en fonction du champ magnétique perpendiculaire. On voit la précession Hanle. Figure issue de [64].

avec plusieurs méthodes de mesures : locale, non-locale, et Hanle. Les auteurs trouvent un temps de vie de spin de 260 ps et une longueur de diffusion de spin de  $1.2\mu m$ , valeur similaire aux autres études. Là encore, au vu de leur résistance de

contact de l'ordre du  $k\Omega$ , on peut penser qu'ils mesurent le temps de relaxation du spin dans les contacts et non dans le graphène.

Les groupes de Dash et Schönenberger sont nouveaux dans le domaine, même s'il leur reste des optimisations à faire, leurs résultats sont déjà encourageants.

### Nos résultats sur graphène CVD sous h-BN

Durant ma thèse, j'ai travaillé sur ce système, avec du graphène CVD recouvert de h-BN CVD. On peut voir sur la figure II.30 une image du dispositif et une courbe de mesure locale. A nouveau, le signal mesuré se discerne aisément du bruit et il n'est pas nécessaire de se placer en configuration non-locale.

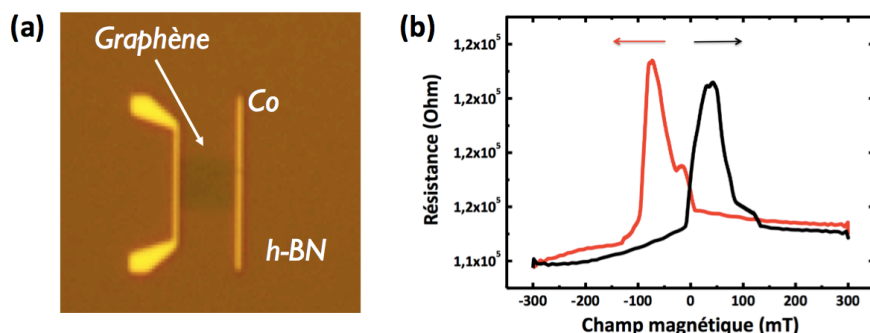


FIGURE II.30 – a) Image optique du dispositif. Une fois le canal de graphène défini par plasma  $O_2$ , il est recouvert d'une feuille de h-BN CVD qui joue ici le rôle de barrière tunnel. b) Résistance en fonction du champ magnétique en configuration locale.

On mesure une mobilité de  $3000\text{cm}^2/\text{Vs}$ . La longueur de diffusion de spin déduite des mesures en configuration locale est dans la gamme  $40 - 80\mu\text{m}$ .

Je reviendrai sur ces résultats dans la partie 7 du chapitre II.

### 3.4.3 Conclusion

Les débuts des travaux sur le graphène pour la spintronique ont commencé avec le grand espoir d'obtenir des valeurs de  $l_{sf}$  de l'ordre de la centaine de microns [56] et de trouver enfin une plateforme pour la spintronique. Cependant, après les premiers résultats obtenus en 2007 avec des longueurs assez réduites de l'ordre du micron, la communauté s'est tout d'abord fortement concentrée sur l'amélioration du matériau en poursuivant la voie suivie par les groupes d'électronique classique (suspendu, h-BN...) sur du graphène exfolié. Bien que les résultats aient été améliorés, avec aujourd'hui des  $l_{sf}$  de l'ordre de la dizaine de microns, la communauté a tardé à prendre conscience de l'importance des autres sources de relaxation (barrières, canal étendu...) comme nous les avons mises en évidence. Cette idée a mis

longtemps à diffuser et nous sommes aujourd'hui toujours les seuls à avoir des dispositifs à deux terminaux optimisés pour la spintronique. Cependant, les résultats obtenus d'une part par les groupes optimisant leur graphène et d'autre part par les groupes prêtant mieux attention aux conditions d'injection et de détection (comme par exemple Drögeler et al.) sont aujourd'hui très encourageants et laissent entrevoir le fait de pouvoir à terme obtenir des résultats sur du graphène monocouche du niveau de ceux que nous avons obtenus sur le graphène epitaxié SiC.

Plusieurs groupes ont essayé de dégager un mécanisme dominant de relaxation de spin dans le graphène, en essayant de se raccrocher soit au mécanisme d'Elliott-Yafet (EY), soit à celui de Dyakonov-Perel (DP)<sup>1</sup>, mais comme aucune tendance claire et concordante entre les études n'en est sortie, j'ai choisi de ne pas l'évoquer ici. Le lecteur intéressé pourra se référer au tableau des figures II.31 et II.32 pour les propositions faites dans la littérature.

Les tableaux des figures II.31 et II.32 récapitulent les différents résultats que l'on vient de voir.

---

1. Les mécanismes de Elliott-Yafet et Dyakonov-Perel sont les deux mécanismes classiques de relaxation de spin dans les métaux. Le premier cas considère que les collisions favorisent le retournement de spin, on a alors le temps de relaxation de spin  $\tau_s$  proportionnel à  $\tau_p$ , le temps de relaxation du moment  $k$  de l'électron. Le second cas considère que les collisions empêchent le déphasage du spin et on a alors  $\tau_s$  inversement proportionnel à  $\tau_p$ . Dans le graphène, il a été proposé que la relation entre  $\tau_s$  et  $\tau_p$  était l'inverse de la relation dans les métaux.

Année	Equipe	Type de graphène	Mobilité	$I_{sf} - \tau_{sf}$	Signal de spin $\Delta R$	Commentaires
2006	Blake Hill et al. IEEE Transactions on Magnetics [52]	exfolié	non mesurée	non calculés	$\Delta R_{local} = 300 \Omega$	
2007	Van Wees Tombros et al. Nature [5]	exfolié	2000 cm <sup>2</sup> /Vs	$\tau_{sf}$ : 100-170 ps $I_{sf}$ : 1.5-2 $\mu m$	$\Delta R_{local} = 200 \Omega$ $\Delta R_{non-local} \approx 6 \Omega$	Pinholes dans la barrière tunnel : fuites?
2009	Kawakami Han et al. APL [53]	exfolié		$\tau_{sf}$ : 84 ps $I_{sf}$ : 1.5 $\mu m$	$\Delta R_{non-local} = 112 m\Omega$	Signaux réinterprétés par Idzuchi et al. en 2014 [49]
2010	Kawakami Han et al. PRL [54]	exfolié		$\tau_{sf}$ : 495 ps $I_{sf}$ : 3 $\mu m$	$\Delta R_{non-local} = 130 \Omega$	Le temps de vie de spin augmente avec la qualité de la barrière tunnel.
2011	Kawakami Han et al. PRL [55] Han et al. JMMM [48]	exfolié, mono et bicouche	1000-3000 cm <sup>2</sup> /Vs	$\tau_{sf}$ : 1.2 ns (mono) $\tau_{sf}$ : 6.2 ns (bi) $I_{sfmax}$ : 4 $\mu m$	$\Delta R_{local} = 200 \Omega$ $\Delta R_{non-local} \approx 100 \Omega$	Mécanismes de relaxation proposés: -Monocouche: EY -Bicouche: DP
2011	Ozyilmaz Avsar et al. Nanoletters [62]	CVD, mono et bicouche	1400 cm <sup>2</sup> /Vs (monocouche)  2100 cm <sup>2</sup> /Vs (bicouche)	$\tau_{sf}$ : 180 ps (mono) $I_{sf}$ : 1.1 $\mu m$ (mono)  $\tau_{sf}$ : 285 ps (bi) $I_{sf}$ : 1.35 $\mu m$ (bi)	$\Delta R_{non-local} = 4 \Omega$	Mécanismes de relaxation proposés: -Monocouche: EY -Bicouche: DP tausf et Isf stables avec la température
2012	Van Wees Maassen et al. Nanoletters [61]	épitaxié, face Si, monocouche	1900 cm <sup>2</sup> /Vs	$\tau_{sf}$ : 2.34 ns $I_{sf}$ : 1 $\mu m$	$\Delta R_{non-local} \approx 0.6 \Omega$	Diminution de tausf et de Isf avec la température
2012	Van Wees Zomer et al. PRB [58]	exfolié sur h-BN exfolié	40 000 cm <sup>2</sup> /Vs	$\tau_{sf}$ : 390 ps $I_{sf}$ : 4.5 $\mu m$	$\Delta R_{non-local} \approx 50 m\Omega$	Distance entre les électrodes importante: 20 $\mu m$ Combinaison des mécanismes de relaxation EY et DP.
2012	Van Wees Guimaraes et al. Nanoletters [57]	exfolié suspendu	300 000 cm <sup>2</sup> /Vs	$\tau_{sf}$ : 150 ps $I_{sf}$ : 4.7 $\mu m$	$\Delta R_{non-local} \approx 4 \Omega$	Possibilité de diffusion des électrons dans le graphène non suspendu, en dehors de la zone centrale.
2012	Nous Dlubak et al. Nature Physics [23]	épitaxié, face C, 10 couches découplées	17 000 cm <sup>2</sup> /Vs	$\tau_{sf}$ : 100 ns $I_{sf}$ : 100 $\mu m$	$\Delta R_{local} = 1,5 M\Omega$	Avantage du graphène épitaxié multicouches: effet écran des couches vis à vis du substrat + graphène plus plat

FIGURE II.31 – Tableau récapitulant les études marquantes de transport de spin dans le graphène jusqu'à 2012.

Année	Equipe	Type de graphène	Mobilité	$l_{sf} - \tau_{sf}$	Signal de spin $\Delta R$	Commentaires
2014	Beschoten Drogeler et al. Nanoletters [60]	exfolié (mono, bi et tricouche) sur h-BN exfolié suspendus	23 000 cm <sup>2</sup> /Vs	$\tau_{sf}$ : 3.7 ns $l_{sf}$ : 10 $\mu$ m	$\Delta R_{non-local} \approx 850 \text{ m}\Omega$	Nouvelle technique de dépôt: graphène/BN transféré sur contacts Co/MgO prédéfinis
2014	Van Wees Guimaraes et al. PRL [59]	exfolié entre 2 couches h-BN exfoliés	23 000 cm <sup>2</sup> /Vs	$\tau_{sf}$ : 3 ns $l_{sf}$ : 12 $\mu$ m	$\Delta R_{non-local} \approx 700 \text{ m}\Omega$	Graphène encapsulé uniquement dans la zone centrale, relaxation des spins à l'extérieur de cette zone. Mécanisme de relaxation proposé: DP
2014	Dash Kalamakar et al. Scientific Reports [63]	exfolié sous h-BN CVD	2000-3000 cm <sup>2</sup> /Vs	$\tau_{sf}$ : 0.46 ns $l_{sf}$ : 1.4 $\mu$ m	$\Delta R_{non-local} = 17\Omega$	
2014	Schönenberger Fu et al. IAP [64]	CVD sous h-BN CVD	850 cm <sup>2</sup> /Vs	$\tau_{sf}$ : 260 ps $l_{sf}$ : 1.2 $\mu$ m	$\Delta R_{local} \approx 6.6 \Omega$ $\Delta R_{non-local} \approx 1.6\Omega$	
2014	Nous MBM et al.	CVD sous h-BN CVD	3000 cm <sup>2</sup> /Vs	$l_{sf}$ : 40 – 80 $\mu$ m	$\Delta R_{local} = 1 \text{ à } 100 \text{ k}\Omega$	Contacts et géométrie optimisés

FIGURE II.32 – Tableau récapitulant les études récentes de transport de spin dans le graphène.



## 4 Fabrication des échantillons

Durant ma thèse, j'ai été amenée à fabriquer de nombreux échantillons sur du graphène issu de différentes méthodes de croissance. Je présente ici les étapes générales de fabrication d'un échantillon sur un des derniers masques utilisés destiné à fabriquer des échantillons sur du graphène CVD. Je montrerai après un exemple de développement que j'ai pu réaliser sur ce masque.

La fabrication de l'échantillon se fait en une étape de transfert et cinq étapes de lithographies : définition des marques d'alignement, détournage grossier puis détournage fin du graphène, définition des électrodes, définition des amenées de courant. Je présenterai l'étape de transfert spécifique au graphène CVD dans la partie sur les résultats obtenus avec le graphène CVD.

### 4.1 Présentation du masque

Le masque utilisé est présenté dans les figures II.33, II.34, II.35 et II.36. Il comprend 116 dispositifs de vannes de spin et 8 croix de Hall. Le tout est réparti sur  $25mm^2$ . Les électrodes utilisées ont des largeurs entre 150 nm et 300 nm.

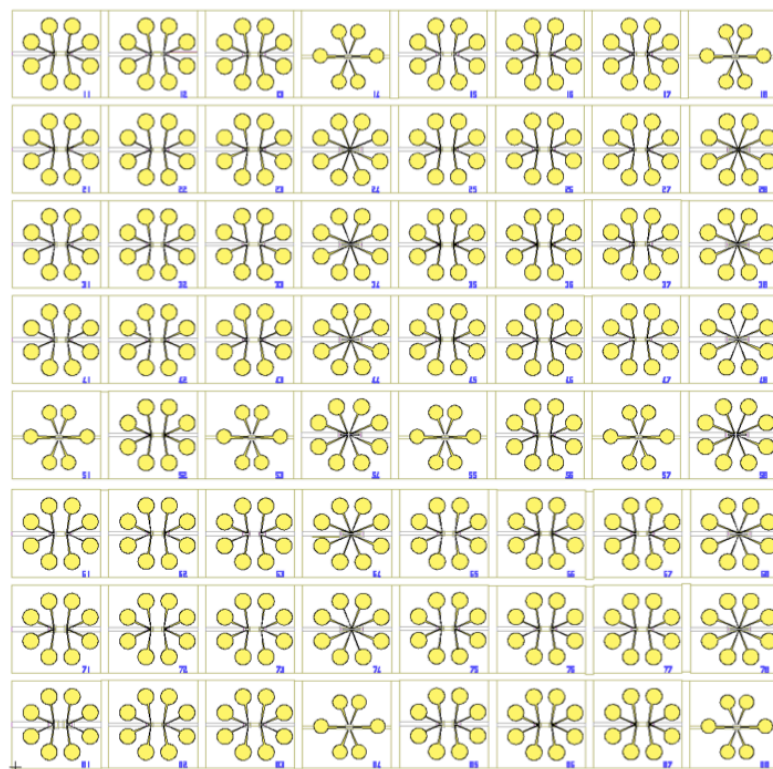


FIGURE II.33 – Image du masque entier.

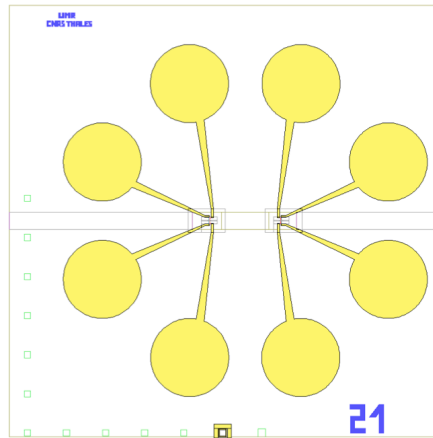


FIGURE II.34 – Image du masque agrandie sur les deux dispositifs de mesures locales du carré 21.

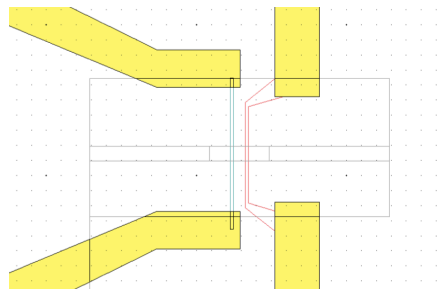


FIGURE II.35 – Image zoomée sur un dispositif de mesure locale. On retrouve la forme des électrodes étudiée plus tôt.

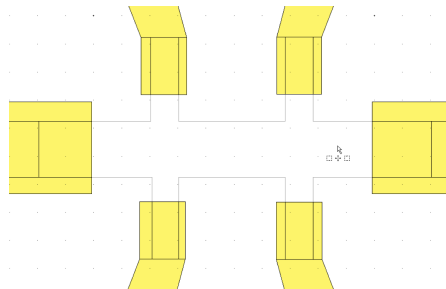


FIGURE II.36 – Image zoomée sur un dispositif de croix de Hall. Ces dispositifs permettent de mesurer la mobilité du graphène.

## 4.2 Présentation des 5 étapes lithographiques

Les échantillons sont fabriqués à partir de 5 étapes de lithographies électroniques. On part d'un échantillon de graphène transféré, dont un exemple est montré en figure II.37.

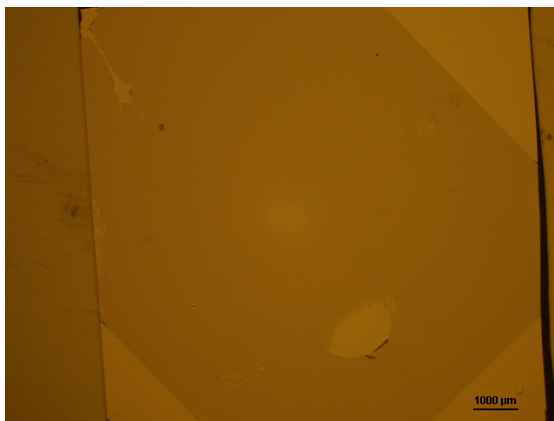


FIGURE II.37 – Photo d'une feuille de graphène transférée. On note qu'on peut obtenir après transfert une grande surface de graphène sans déchirure. Le "trou" que l'on aperçoit provient très probablement d'une goutte d'eau piégée sous le graphène lors de l'étape de recuit du transfert pour lier le graphène au substrat par liaison de Van der Waals.

### 1. Définition des marques d'alignement

Les échantillons nécessitant 5 étapes de lithographies, les marques d'alignement sont essentielles. Elles consistent ici en des carrés de  $8 \times 8 \mu m$  en Ti/Au et permettent d'aligner les différents niveaux de lithographie ensemble.

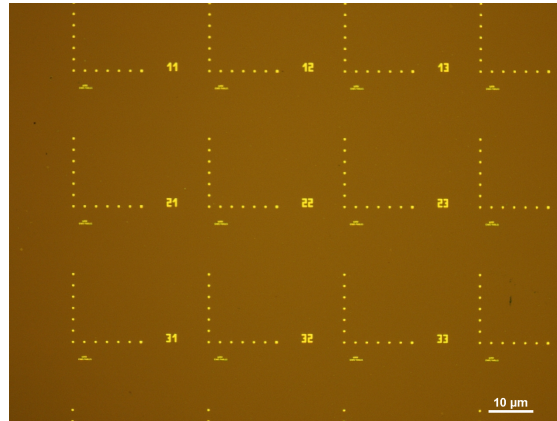


FIGURE II.38 – Photo des marques d’alignements qui vont permettre de se réaligner à chaque niveau de lithographie électronique.

## 2. Détourage grossier du graphène

Le détourage du graphène se fait grâce à un plasma  $O_2$ . On protège avec de la résine les zones de graphène que l’on souhaite conserver, puis on applique un plasma  $O_2$  de 30 W pendant 20s.



FIGURE II.39 – Photo de deux futurs dispositifs après le détourage grossier du graphène. Le graphène que l’on voit était protégé par de la résine (ici de l’UVIII) et le reste a réagi avec un plasma  $O_2$  pour former du  $CO_2$  et quitter l’échantillon.

## 3. Détourage fin du graphène

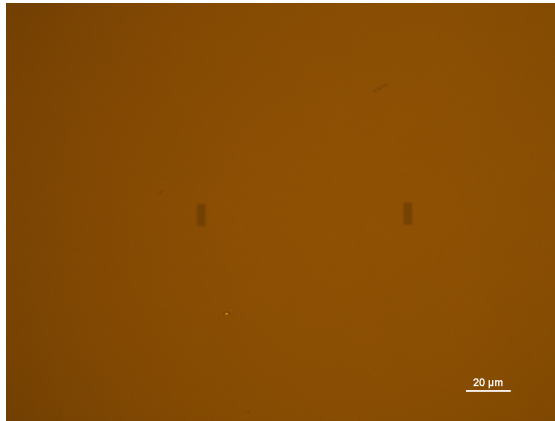


FIGURE II.40 – Photo de deux futurs dispositifs après le détournage fin du graphène. Cette fois-ci, la résine qui protège le graphène est de la PMMA, longue à insoler mais avec une meilleure résolution que l’UVIII.

On note qu’on a ici besoin de 2 étapes de détournage du graphène. Ceci est dû à une difficulté expérimentale : le détournage nécessite l’insolation d’une grande surface de graphène, ce qui est en pratique difficile sur une lithographie électronique (bien que faisable). Par conséquent nous avons décidé d’utiliser la résine UVIII, qui s’insole plus vite, mais celle-ci a une résolution plus faible que la PMMA A4. Sur certains dispositifs, l’électrode ferromagnétique est très proche de la bordure du graphène et on a besoin d’une résolution suffisante pour ne pas sur-graver le graphène et finir avec l’électrode ferromagnétique déposée directement sur le substrat. La solution trouvée pour palier à ce problème a été d’utiliser l’UVIII pour un détournage grossier, puis la PMMA A4 pour un détournage fin.

#### 4. définition des électrodes

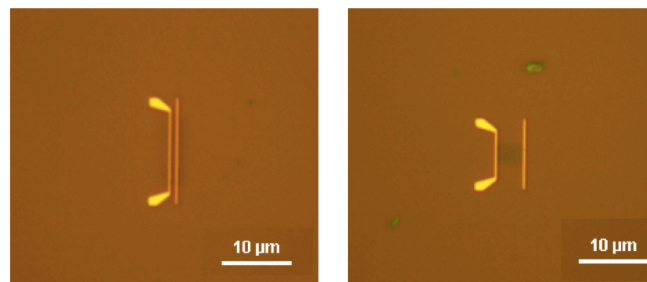


FIGURE II.41 – Photos des électrodes dans trois dispositifs différents. Les électrodes au sein d’un même dispositif ont des formes différentes pour avoir un champ coercitif différent et ainsi on devrait obtenir un état antiparallèle clair.

## 5. Définition des amenées de courant

La dernière étape de lithographie consiste à déposer des amenées de courant qui vont permettre de lier les électrodes ferromagnétiques à des pads qu'il est possible de relier à une puce via une étape de câblage. Les amenées de courant consistent en un empilement Ti/Au (20nm/80nm).

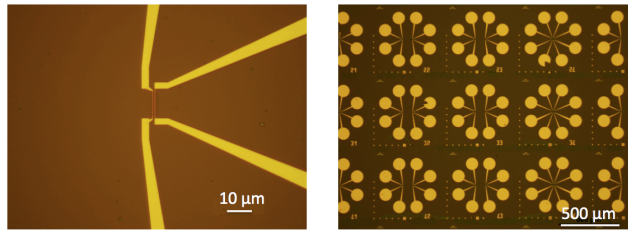


FIGURE II.42 – Photos des dispositifs à la fin des 5 étapes de lithographie. A gauche, on voit un dispositif permettant de faire des mesures locales, et à droite, on voit les dispositifs entiers avec les pads de câblage en forme de disques.

## 4.3 Etude de l'aimantation des électrodes

Ce masque a été réalisé après une étude sur l'aimantation des électrodes ferromagnétiques, qui est ici un point clé du dispositif. Il est très important que les électrodes aient des champs coercitifs différents. On voudrait que ceux-ci soient séparés d'au moins 200G pour être sûr d'avoir un état antiparallèle clair. Un moyen d'y arriver est d'avoir un métal ferromagnétique différent pour chaque électrode, mais cela implique une étape de lithographie électronique supplémentaire, et nous avons choisi l'autre option qui s'offrait à nous : déposer des électrodes de formes et de dimensions différentes. Sur la figure II.43, on peut voir le design proposé pour les électrodes.

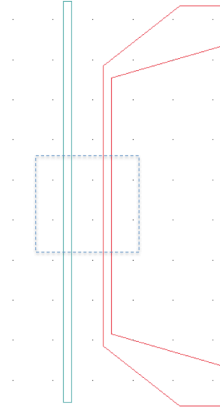


FIGURE II.43 – Design proposé pour les électrodes. La zone en pointillé indique le futur emplacement du graphène.

La largeur de l'électrode sur le canal est la même mais grâce à son réservoir de nucléation de part et d'autre de l'électrode de droite, on prédit que celle-ci va se retourner avant celle de gauche lorsque l'on fera varier le champ magnétique. En effet, dans ces réservoirs, l'aimantation des domaines n'est pas contrainte et nécessite un faible champ magnétique pour se retourner. Une paroi est nucléée et se propage très rapidement pour faire retourner l'aimantation de la partie centrale. Sur l'électrode de gauche, à cause de l'anisotropie de forme, l'aimantation des domaines est plus contrainte et nécessite une énergie bien plus importante pour se retourner.

La première étape consiste à fabriquer ces électrodes sur un substrat test. Les électrodes sont définies par lithographie électronique, avec une bicouche PMGI/PMMA C4 (200nm/400nm). On insole la PMMA puis on développe avec le développeur MIBK/IPA puis on grave ensuite la PMGI avec du MF 319. L'intérêt de la bicouche est ici d'éviter la présence de collerettes. En effet, la barrière tunnel d'alumine est ici déposée par pulvérisation cathodique. Comme on l'a vu dans le chapitre sur le graphène épitaxié, il est très dur de déposer des barrières fines d'alumine, et on arrive à déposer une barrière continue de 1nm par pulvérisation cathodique et non par évaporation. On sait que le régime de dépôt de l'aluminium par pulvérisation cathodique est diffusif. Ainsi, si on n'a pas de bicouche, l'aluminium va recouvrir l'ensemble de la résine, et on va aboutir à des collerettes. L'aimantation des électrodes est alors beaucoup moins bien définie.

J'ai mesuré la topographie des électrodes résultant de la monocouche et de la bicouche de résines avec un AFM en mode tapping. Les résultats sont présentés sur la figure II.44.

Une fois leur fabrication validée, il reste à vérifier qu'on aura bien des champs coercitifs espacés de 200G entre les deux électrodes. Pour vérifier notre géométrie

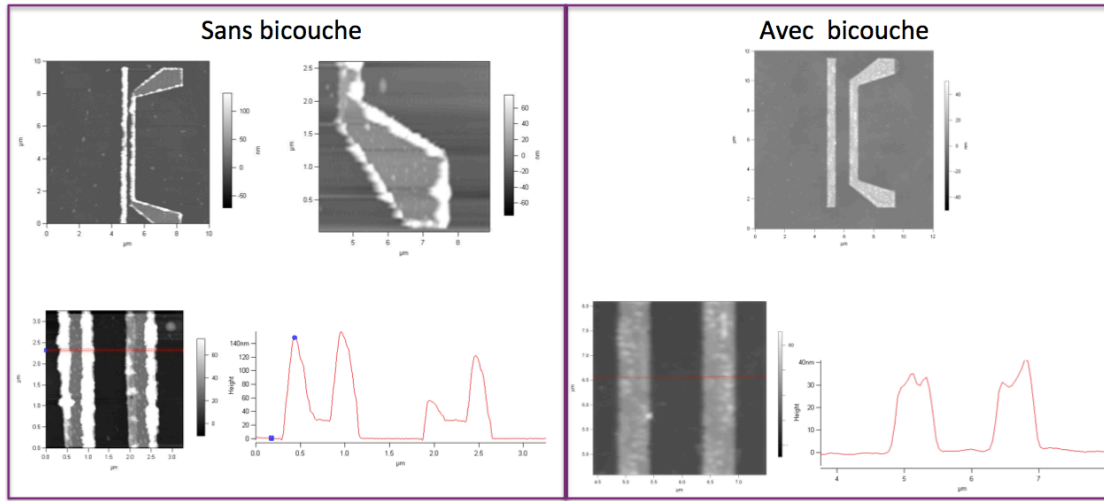


FIGURE II.44 – Images AFM en mode tapping dans lesquelles on voit la différence de topographie entre les électrodes réalisées avec une bicouche de résine et sans. On voit une claire amélioration de l’uniformité de la topographie des électrodes et une disparition des collerettes avec la technique de bicouche.

et déterminer les champs coercitifs des électrodes, j’ai imagé les domaines magnétiques des électrodes pour différents champs magnétiques appliqués grâce à un microscope à force magnétique (MFM). Le principe du MFM est illustré dans la figure II.45. On dispose d’une pointe magnétique avec laquelle on fait un premier passage en mode tapping pour évaluer la topographie de l’électrode. On effectue alors un second passage à distance constante de l’électrode pour mesurer l’interaction entre la pointe magnétique et le champ de fuite de l’électrode. Si l’interaction entre le champ et la pointe est attractive, on verra sur l’image une couleur noire, et si elle est répulsive, on verra une couleur blanche.

Les résultats de cette étude MFM sont présentés dans la figure II.46.

J’ai réalisé cette étude MFM pour différentes largeurs d’électrodes  $W$ . Sur la figure II.47, on peut voir les différences de champ coercitifs des deux électrodes en fonction des différentes largeurs. La couleur rouge correspond au balayage des champ positifs vers les champs négatifs, et la couleur orange correspond au balayage dans l’autre sens. On voit que si la largeur de l’électrode est inférieure à 350 nm, la différence de champ coercitifs des deux électrodes est au moins de 200G. Cette étude nous a permis de choisir la largeur des électrodes dans le masque.



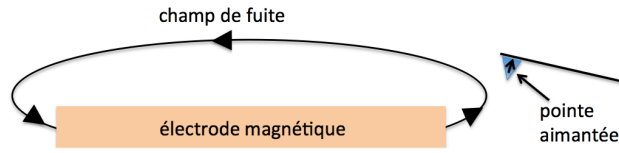


FIGURE II.45 – Schéma illustrant le principe du MFM. Une pointe aimantée s'approche et ressent le champ de fuite de l'électrode. La force ressentie change sa fréquence de résonance, et par conséquent à la fréquence d'excitation, selon si la force est répulsive ou attractive, la phase est soit augmentée soit diminuée. C'est respectivement cette augmentation ou diminution de phase qui se traduit sur l'image en une couleur noire ou blanche.

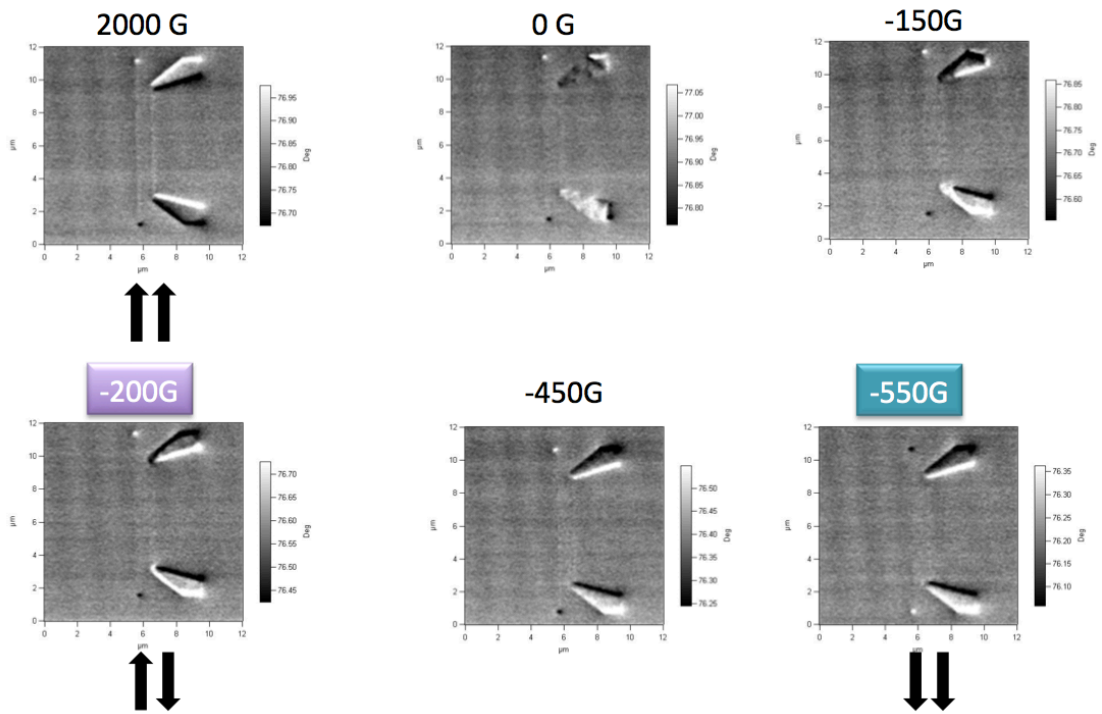


FIGURE II.46 – Etude des aimantations respectives des électrodes grâce à un microscope à force magnétique. Les couleurs indiquent le sens du champ de fuite. A 2000G, les électrodes sont dans un état parallèle. On voit qu'à 0G, l'aimantation de l'électrode de droite n'est plus claire et l'électrode est complètement retournée à -200G. On est alors dans un état anti-parallèle. L'électrode de droite se retourne quant à elle entre -450G et -550G et à -550G, nous sommes à nouveau dans un état parallèle.

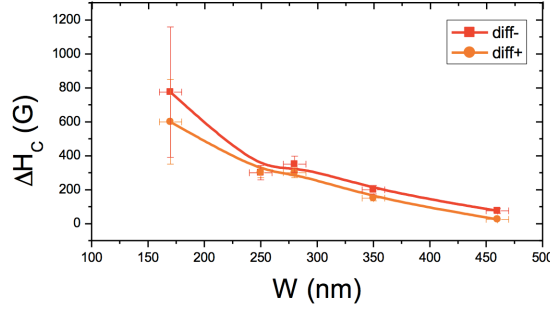


FIGURE II.47 – Différence des champs coercitifs des deux électrodes  $\Delta H_c$  en fonction de la largeur des électrodes pour deux sens de balayage du champ magnétique différents. Il apparaît que si la largeur des électrodes est inférieure à 350 nm, la différence entre les deux champs coercitifs des électrodes est d’au moins 200G.

## 5 Dispositif expérimental

Une fois fabriqué, l’échantillon est câblé (on relie les pads de câblage à une puce) puis placé dans le dispositif expérimental présenté à la figure II.48. Le principe de la mesure est le suivant : on additionne une tension DC (pouvant atteindre 20V) et une tension alternative de fréquence d’environ 4Hz. Le diviseur de tension (par 10 ou 50) juste avant l’échantillon permet d’être plus précis sur la tension appliquée sur l’échantillon. Nos échantillons ayant des résistances de l’ordre du  $M\Omega$ , le courant en sortie est de l’ordre de la centaine de  $pA$ . Un amplificateur de courant à la sortie de l’échantillon amplifie le courant et le convertit en tension. Cette tension a une composante continue et une composante alternative. La composante continue est directement mesurée par un nanovoltmètre qui moyenne de lui-même les valeurs mesurées et élimine la composante AC. La composante AC est récupérée par un lock-in qui filtre à la fréquence du signal AC initial et élimine la composante DC, le signal qui en résulte est alors mesuré par le second nanovoltmètre.

## 6 Résultats sur graphène épitaxié

Le graphène épitaxié correspond à des couches de graphène dont la croissance se fait à partir d’un cristal de carbure de silicium SiC. Il est possible de faire croître le graphène sur la face Si ou sur la face C, et les propriétés des couches obtenues ne sont pas les mêmes. De part ses propriétés de transport particulièrement intéressantes, nous nous sommes concentrés sur le graphène épitaxié sur la face C du SiC.

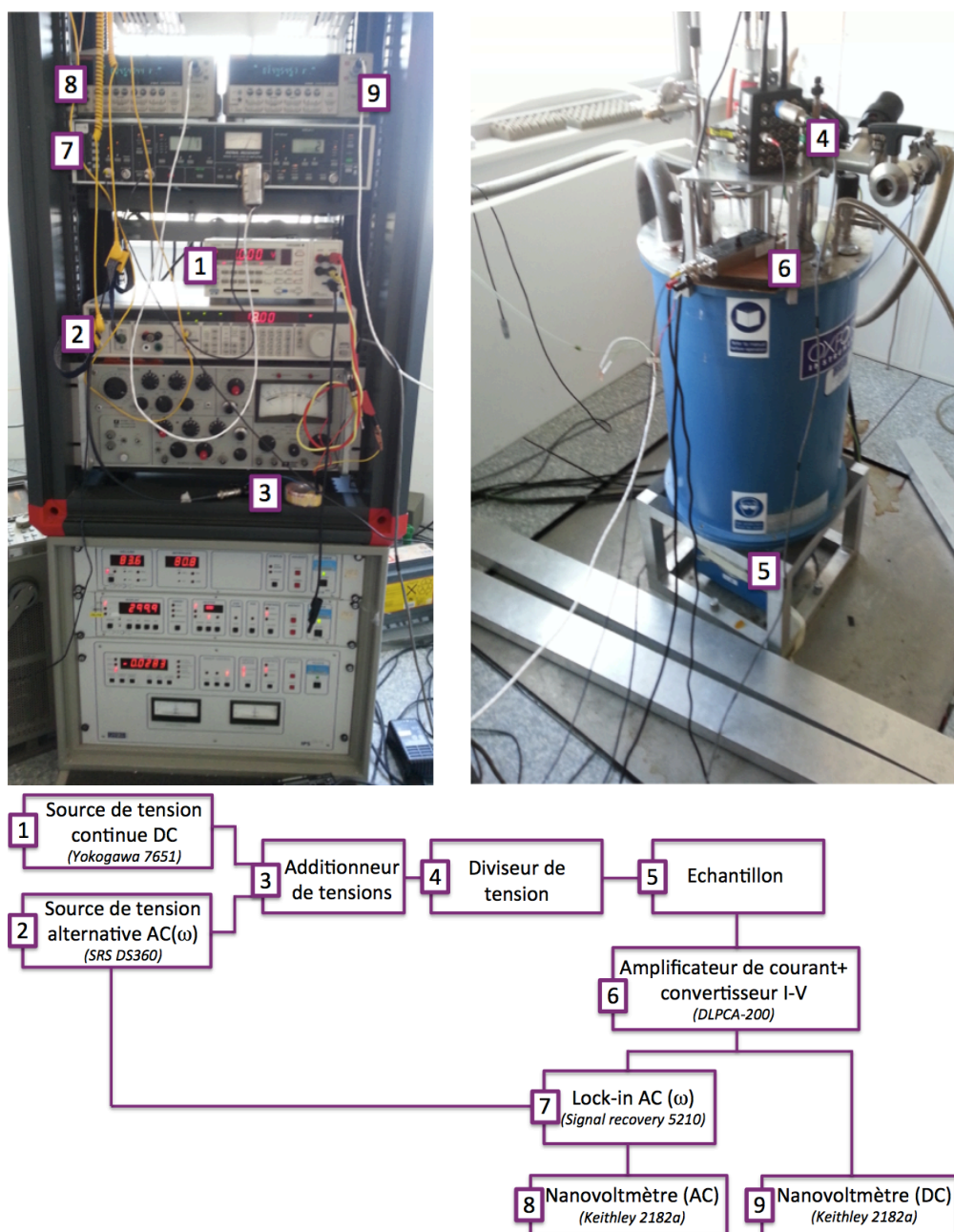


FIGURE II.48 – a) Photos des équipements utilisés lors des mesures de magnéto-transport. L'échantillon est situé dans un cryostat équipé d'une bobine supraconductrice capable de générer des champs magnétiques jusqu'à 7T. b) Schéma fonctionnel de l'expérience.

## 6.1 Fabrication

Nous avons établi un processus de lithographie pour fabriquer les échantillons en quatre étapes de lithographie. La figure II.49 présente le masque utilisé.

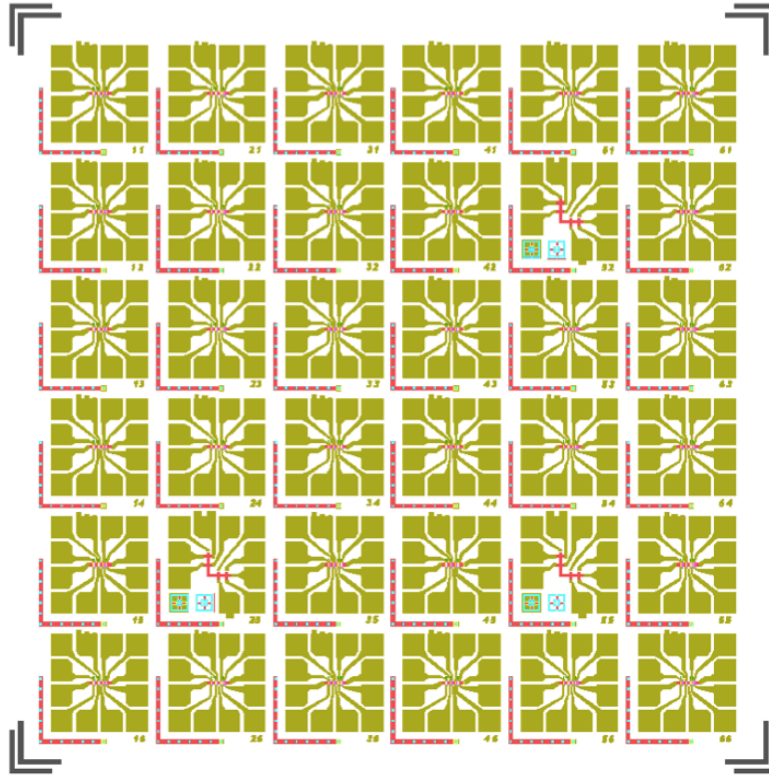


FIGURE II.49 – Image du masque de lithographie conçu pour fabriquer les dispositifs de transport de spin sur le graphène épitaxié.

L'échantillon est obtenu au terme des quatre étapes suivantes :

1. On définit tout d'abord les marques d'alignement qui vont nous permettre d'aligner les niveaux de lithographie suivants (carrés de  $8\mu\text{m}$  par  $8\mu\text{m}$  adaptés pour la lithographie électronique et croix d'alignement adaptées pour la lithographie optique). Après ouverture des motifs, on dépose 10nm de Ti et 20 nm d'Au et on procède au lift off.
2. On définit ensuite les canaux de graphène. Celui-ci est présent sur tout l'échantillon, on protège avec de la résine par lithographie optique des canaux de graphène de  $10\mu\text{m}$  de large, et un plasma  $\text{O}_2$  vient graver le graphène non protégé. La lithographie étant optique ici, nous n'avons pas besoin de 2 étapes pour détourner le graphène.

3. La définition des électrodes ferromagnétiques se fait par lithographie électronique car celles-ci sont très fines (leur largeur peut descendre jusqu'à 100 nm). Après ouverture des motifs, on dépose l'empilement  $Al_2O_3/Co/Au$  par pulvérisation cathodique.
4. Enfin, la dernière étape de lithographie permet de définir des amenées de courant qui relient les électrodes ferromagnétiques à des pads de câblage.

Les dispositifs ne sont pas tous identiques, la distance entre électrodes ainsi que la largeur des électrodes varient. La figure II.50 présente sur les images du dispositif fini les quatre éléments définis par lithographie : les marques d'alignement, le graphène épitaxié, les électrodes ferromagnétiques et les amenées de courant.

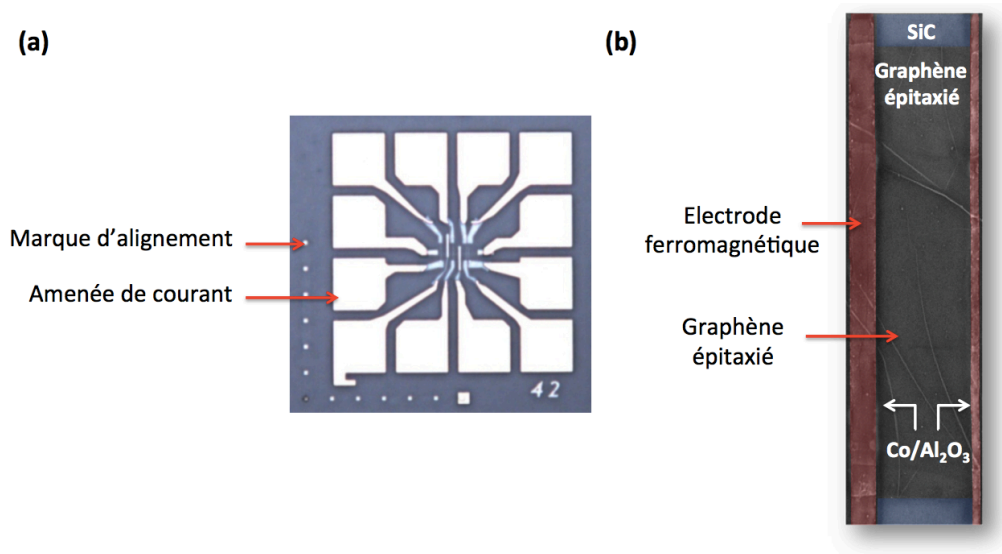


FIGURE II.50 – a) Photo d'un dispositif comportant 3 vanes de spin latérales. On peut y voir les marques d'alignements de  $8\mu m$  par  $8\mu m$  servant à l'alignement de la lithographie électronique ainsi que les amenées de courant qui relient les électrodes ferromagnétiques à des pads de câblage de  $100\mu m$  par  $100\mu m$ . b) Image MEB montrant une vanne de spin latérale. On y voit le graphène épitaxié sur SiC et deux électrodes ferromagnétiques.

La figure II.51 montre une image MEB de l'échantillon final.

Une fois l'échantillon fabriqué, on le cable à une puce que l'on peut après connecter avec les appareils électriques nécessaires à la mesure. La puce est elle-même placée dans un système cryogénique sur lequel on peut appliquer un champ magnétique. Le dispositif expérimental a déjà été présenté en partie 5 de ce chapitre.



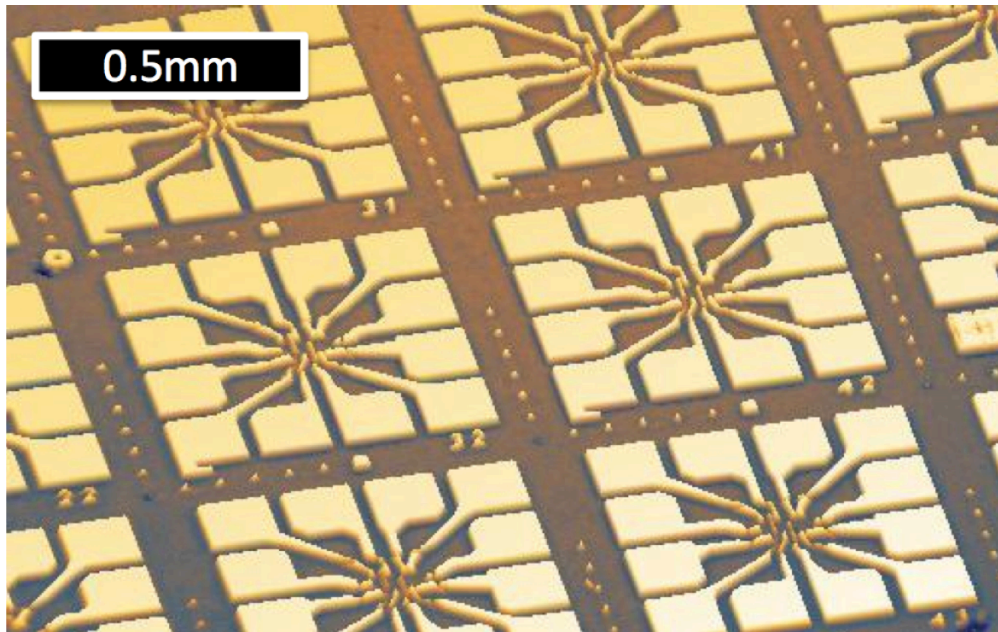


FIGURE II.51 – Image MEB de l'échantillon après les quatre étapes de lithographie.

## 6.2 Barrière tunnel utilisée

On a vu dans la partie 2 de ce chapitre l'importance de la barrière tunnel dans la mesure des propriétés intrinsèques du graphène. Je présente ici la barrière tunnel utilisée dans les dispositifs, je présenterai par la suite les résultats obtenus.

La barrière tunnel utilisée est une barrière d'alumine déposée par pulvérisation cathodique avec un bâti Plassys MP900S.

Le dépôt par pulvérisation cathodique consiste à utiliser un plasma pour extraire les atomes d'une cible et les déposer sur l'échantillon. L'échantillon et la cible se font face et sont polarisés respectivement positivement et négativement. Un gaz vecteur (dans notre cas de l'argon) est injecté dans la chambre à vide ( $5 \cdot 10^{-8}$  mbar de pression résiduelle dans notre système). Le champ électrique créé par la différence de potentiel entre la cible et l'échantillon ionise le gaz d'argon en  $Ar^+$  et l'accélère vers la cible. Les atomes de la cible sont alors éjectés et viennent se déposer sur l'échantillon. Cette technique de déposition est très énergétique et les atomes éjectés de la cible sont dans un régime diffusif.

On dépose par cette technique 6 Å d'aluminium qu'on oxyde par la suite avec une atmosphère de 50 Torr d'oxygène. La couche se dilate alors et on obtient une couche d'alumine amorphe de 1 nm d'épaisseur.

La figure II.52 présente une étude AFM réalisée sur un échantillon de graphène exfolié sur Si sur lequel on a ensuite déposé 1 nm d'alumine par pulvérisation

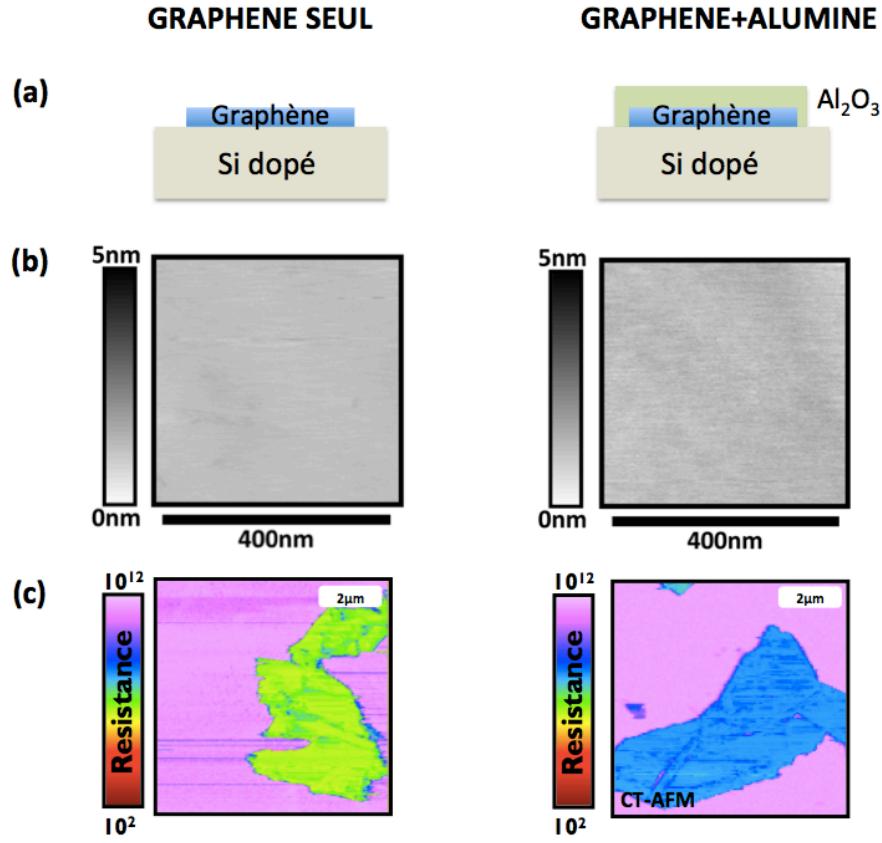


FIGURE II.52 – . a) Représentation schématique des deux échantillons utilisés : à gauche, échantillon de graphène exfolié sur Si dopé, et à droite, le même échantillon sur lequel on a déposé 1 nm d'alumine par pulvérisation cathodique b) Images AFM d'un échantillon de graphène exfolié sur un substrat de Si dopé avant (gauche) et après (droite) dépôt de 1 nm d'alumine par pulvérisation cathodique. c) Images CT-AFM (pour Conductive Tip Atomic Force Microscopy) d'un échantillon de graphène exfolié sur un substrat de Si dopé avant (gauche) et après (droite) dépôt de 1 nm d'alumine par pulvérisation cathodique. Entre le graphène nu et le graphène+ $Al_2O_3$ , on note une augmentation de la résistance (de  $\log R \sim 6$  à  $\log R \sim 8$ ). La résistance mesurée après dépôt d'alumine correspond à la résistance mesurée sur une jonction classique  $Al_2O_3/Co$ .

cathodique. Les images AFM et CT-AFM ont été réalisées avant et après ce dépôt. On peut voir sur la figure II.52b) que même si la rugosité de la surface (quantifiée par le RMS pour Root Mean Square) augmente légèrement, en passant de 0.1 nm à 0.2 nm, le film d'alumine apparaît homogène et continu. De plus, les images de CT-AFM présentées en figure II.52c), montrent que les propriétés électriques de

la barrière sont aussi homogènes. On observe une augmentation ici de deux ordres de grandeurs de la résistance, ce qui est en accord avec la résistance mesurée sur une jonction classique  $Al_2O_3/Co$ .

La barrière tunnel d'alumine présentée ici semble de haute qualité. Nous allons voir dans la prochaine partie que cette barrière nous a permis de nous placer dans un régime où la relaxation dans les électrodes est petite devant la relaxation dans le canal, et que grâce à elle nous avons pu mesurer la longueur de diffusion de spin dans le graphène épitaxié.

### 6.3 Résultats

La figure II.53 présente deux exemples de courbes montrant la résistance en fonction du champ magnétique appliqué pour 2 dispositifs. Dans le premier dispositif, les électrodes sont espacées de  $2\mu m$  et dans le second, elles sont espacées de  $0.8\mu m$ . Dans les deux cas, la largeur de la feuille de graphène est  $W = 10\mu m$  et la largeur des deux électrodes est respectivement  $200nm$  et  $500nm$ , ce qui correspond à des surfaces de contact  $S_1 = 2\mu m^2$  et  $S_2 = 5\mu m^2$ .

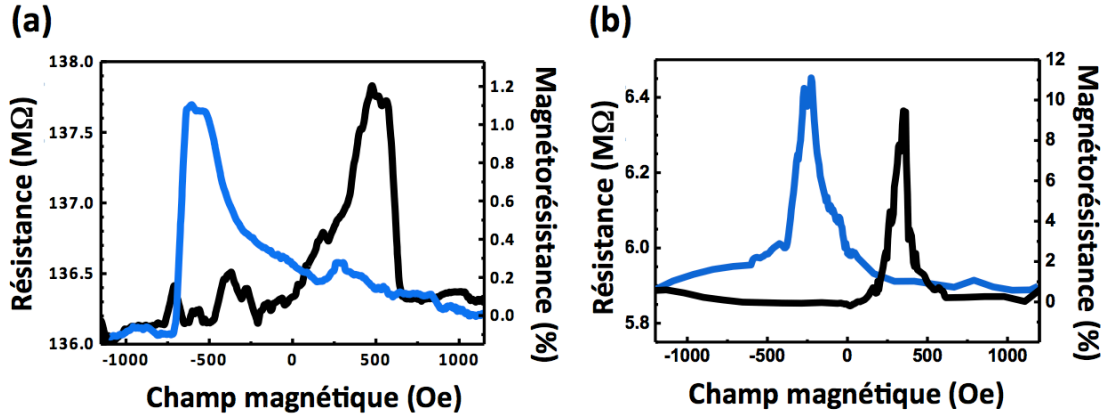


FIGURE II.53 – Mesures de magnétorésistance obtenues à 1.4K dans les vanes latérales de spin. a) Dispositif A :  $L = 2\mu m$ ,  $R_p = 136M\Omega$ ,  $\Delta R = 1.5M\Omega$ ,  $MR \sim 1\%$  b) Dispositif E :  $L = 0.8\mu m$ ,  $R_p = 5.8M\Omega$ ,  $\Delta R = 0.55M\Omega$ ,  $MR \sim 9.4\%$

Sur ces courbes, on note tout d'abord que les résistances mesurées sont entre le méga-ohm et la centaine de méga-ohms, ce qui nous confirme la qualité de la barrière tunnel déposée. Ces valeurs sont en accord avec les mesures CTAFM réalisées pour caractériser la barrière.

Intéressons-nous au produit  $R_b S$ , où  $R_b$  est la résistance de la barrière et  $S$  la



surface de contact entre le graphène et la barrière tunnel. On a :

$$R_b \approx R_p/2 \quad \text{et} \quad S = \frac{1}{\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2}} \quad (\text{II.3})$$

Ainsi, pour le dispositif A :  $R_b \approx 78 M\Omega$  , et  $R_b S = 111 M\Omega \cdot \mu m^2$  et pour le dispositif E :  $R_b \approx 2.9 M\Omega$  , et  $R_b S = 4.1 M\Omega \cdot \mu m^2$ . On a vu dans la partie 2.1 de ce chapitre que ce produit doit être comparé aux autres résistances de spin du système  $r_{FM}$  et  $r_N$ . L'injection sera efficace si  $R_b S$  domine ces deux termes.

Le premier terme correspond à la résistance de spin du cobalt et on a vu dans la partie 2.1 qu'elle valait typiquement  $4.5 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \mu m^2$ . Ce terme est négligeable devant  $R_b S$ .

Le deuxième terme  $r_N$  correspond ici à la résistance de spin du graphène qu'on notera dans la suite  $R_{ch}^s$ . Comme le graphène est un matériau 2D, sa résistance de spin s'exprime en  $\Omega$  et se compare à  $R_b$  directement. Elle vaut  $r_N = R_{ch}^s = \frac{R^{2D} l_{sf}}{W}$  où  $R^{2D}$  est la résistance 2D du graphène, et  $W$  la largeur du contact [71]. On a typiquement  $W = 10 \mu m$ ,  $R^{2D} = 1 k\Omega$ , et même si  $l_{sf}$  est le paramètre que l'on cherche à déterminer, on s'attend ici à  $l_{sf} \geq 100 \mu m$ , ce qui donne comme condition :  $R_b > 10 k\Omega$ . Cette condition est ici bien remplie pour les dispositifs A et E.

D'autres dispositifs ont marché, ils remplissaient eux-aussi la condition ci-dessus. Le tableau de la figure II.54 présente les résultats obtenus sur les dispositifs A à E.

Dispositif	SiC-A	SiC-B	SiC-C	SiC-D	SiC-E
Distance inter-électrodes	2 $\mu m$	2 $\mu m$	2 $\mu m$	2 $\mu m$	0.8 $\mu m$
Résistance du dispositif	136 $M\Omega$	70 $M\Omega$	29 $M\Omega$	3.8 $M\Omega$	5.8 $M\Omega$
Résistance de la barrière $R_b$	75.8 $M\Omega$	39 $M\Omega$	16.2 $M\Omega$	2.1 $M\Omega$	3.2 $M\Omega$
Signal de spin mesuré	1.5 $M\Omega$	0.4 $M\Omega$	0.35 $M\Omega$	0.12 $M\Omega$	0.55 $M\Omega$
Magnétorésistance	1.1 %	0.7 %	1.2 %	3.4 %	9.4 %

FIGURE II.54 – Résumé des résultats obtenus sur les dispositifs A à E.

## 6.4 Interprétation des résultats

Pour interpréter ces résultats, on s'appuie sur le modèle présenté par Fert et al. en 2001 [50]. On considère un dispositif à deux terminaux séparés d'une distance  $L$ . On exprimera dans la suite cette distance  $L$  en multiple de la longueur de diffusion de spin du canal  $l_{sf}$  :  $d = \frac{L}{l_{sf}}$ .  $R_{ch}^s$  est la résistance dépendante du spin dans le graphène avec  $R_{ch}^s = \frac{R^{2D}l_{sf}}{W}$  où  $W$  est la largeur du canal. On note  $R_{\uparrow(\downarrow)} = 2(1 \mp \gamma)R_b$  la résistance dépendante du spin de l'interface avec  $\gamma$  le coefficient d'asymétrie en spin de cette résistance. Enfin, j'appelle ici  $J_{\uparrow(\downarrow)}$  et  $\mu_{\uparrow(\downarrow)}$  le courant et le potentiel chimique des spins up (ou down). On a alors :

$$\frac{e}{\sigma_{\uparrow}} \frac{\partial J_{\uparrow}}{\partial z} = \frac{\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow}}{l_{sf}^2} \quad (\text{II.4})$$

$$J_{\uparrow} = \frac{1}{R_{\uparrow}e} \frac{\partial \mu_{\uparrow}}{\partial z} \quad (\text{II.5})$$

L'équation (II.4) correspond au phénomène de relaxation de l'information de spin, l'équation (II.5) correspond à la loi d'Ohm. On résout ce système d'équation avec les conditions aux limites suivantes,  $z_{int}$  étant la position de l'interface :

$$J_{\uparrow}(z_{int}^+) = J_{\uparrow}(z_{int}^-) \quad (\text{II.6})$$

$$\mu_{\uparrow}(z_{int}^+) - \mu_{\downarrow}(z_{int}^-) = -eR_{\uparrow}S J_{\uparrow}(z_{int}) \quad (\text{II.7})$$

L'équation (II.6) exprime la continuité du courant de part et d'autre de l'interface. L'équation (II.7) exprime la discontinuité du potentiel chimique en présence d'une interface résistive.

On trouve alors, dans le cas où les contacts ont les mêmes propriétés [72] :

$$\Delta R = \frac{4\gamma^2 R_b}{2\cosh(d) + (\frac{R_b}{R_{ch}^s} + \frac{R_{ch}^s}{R_b})\sinh(d)} \quad (\text{II.8})$$

Si  $R_b \gg R_{ch}^s$  et  $l_{sf} \gg L$ , on peut écrire :

$$\Delta R = \frac{4\gamma^2 R_b}{2 + \frac{R_b L}{R_{ch}^s l_{sf}}}$$

On voit alors que si  $\frac{R_b L}{R_{ch}^s l_{sf}} \gg 1$ ,  $\Delta R$  sature et vaut  $\frac{4\gamma^2 l_{sf} R_{ch}^s}{L}$ .

La figure II.55 montre le signal de spin en fonction de la résistance de la barrière tunnel pour différentes longueurs de diffusion de spin. Cette figure est obtenue à partir de l'équation (II.8) dans laquelle on a injecté les paramètres de nos expériences (résistance 2D du canal  $R^{2D} = 1k\Omega.\mu m^2$ , largeur du canal  $W = 10\mu m$  dans

$R_{ch}^s$ , et asymétrie en spin de l'interface  $Co/Al_2O_3$   $\gamma = 0.32$ ). On peut voir la saturation du signal de spin pour les forts  $R_b$ . Dans notre expérience, les résistances de barrière mesurées sont entre le mégaohm et la centaine de mégaohms, tandis que les signaux de spins mesurés  $\Delta R$  se situent entre  $120k\Omega$  et  $1.5M\Omega$ . On peut voir en vert la zone à laquelle ces valeurs correspondent.

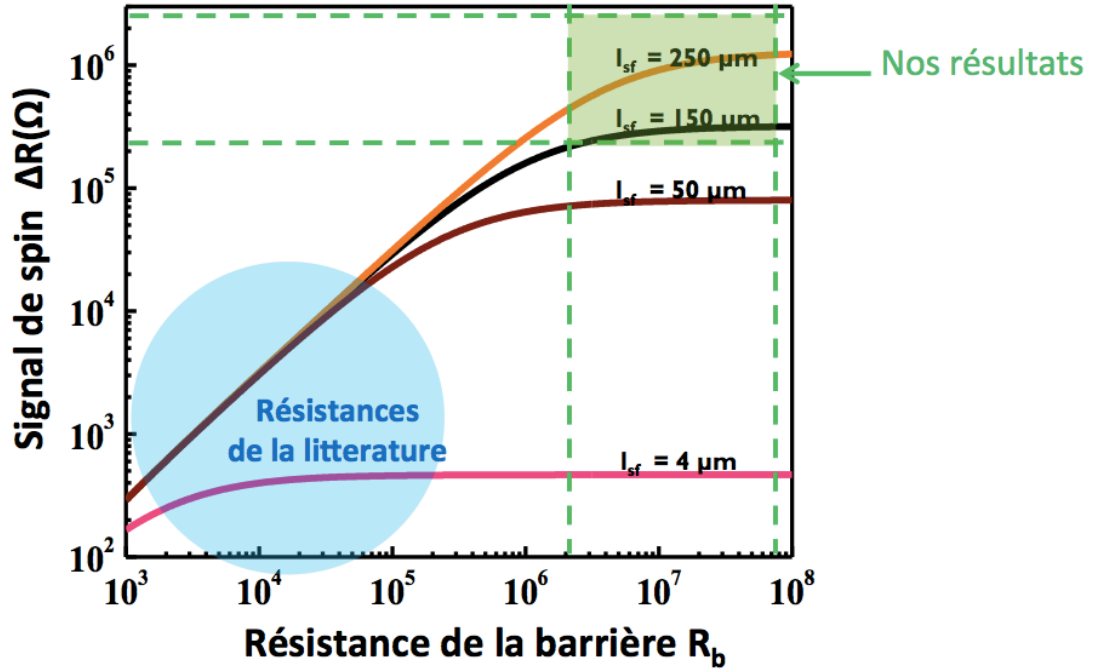


FIGURE II.55 – Amplitude du signal de spin  $\Delta R$  en fonction de la résistance de barrière  $R_b$  pour différentes longueurs de diffusion de spin. On voit qu'une résistance de barrière trop faible mènent à de faibles signaux de spin. En vert, la zone où nous nous trouvons avec nos dispositifs.

On déduit de cette figure que les longueurs de diffusion de spin correspondants à nos mesures sont de l'ordre de la centaine de microns. On observe qu'avec nos valeurs de résistances tunnel, nous nous situons dans le régime de saturation du signal de spin.

On peut noter qu'il est intéressant de se situer dans ce régime pour obtenir les plus forts signaux de spin possibles compte tenu de  $l_{sf}$  du graphène. En revanche, la saturation du  $\Delta R$  observée ici se traduit par une décroissance en  $1/R$  de la magnétorésistance. Par conséquent, les résistances de barrière doivent être suffisamment importantes pour se situer au début du régime de saturation de  $\Delta R$  mais pas trop importantes pour qu'une magnétorésistance soit toujours observable. On retrouve l'idée évoquée dans la partie 2 de ce chapitre de l'optimum de résistance

de barrière qui contre-balance deux effets : le désaccord d'impédance et le temps de séjour trop long de l'électron dans le canal.

Intéressons-nous justement à l'expression de la magnétorésistance.

Avec  $R_p \approx 2(1 - \gamma^2)R_b$ , on a :

$$MR = \frac{\Delta R}{R_p} = \frac{\gamma^2}{1 - \gamma^2} \frac{2}{2 \cosh(d) + \left(\frac{R_b}{R_{ch}^s} + \frac{R_{ch}^s}{R_b}\right) \sinh(d)} \quad (\text{II.9})$$

La magnétorésistance en fonction du rapport  $\frac{R_b}{R_{ch}^s}$  est représentée en figure II.7. La magnétorésistance maximale est atteinte pour  $d=0$ , soit une longueur de diffusion de spin  $l_{sf}$  infinie, et vaut alors  $\frac{\gamma^2}{1-\gamma^2}$ , c'est à dire que la MR ne dépend alors que des électrodes et de la barrière tunnel. On remarque sur l'équation II.9 que les paramètres libres sont ici  $l_{sf}$  et  $\gamma$ . Pour l'interprétation des résultats, nous avons utilisé la valeur maximum de  $\gamma$  mesurée au laboratoire sur une jonction tunnel [73] :  $\gamma = 0.32$ . Grâce à l'équation II.9, la valeur de  $l_{sf}$  a pu être extraite dans chaque dispositif. On peut noter qu'une valeur inférieure de  $\gamma$  mènerait à un  $l_{sf}$  plus élevé. La tableau de la figure II.56 présente les longueurs de diffusion de spin déduites dans chaque dispositif grâce à cette équation.

Dispositif	SiC-A	SiC-B	SiC-C	SiC-D	SiC-E
Distance inter-électrodes	2 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$	0.8 $\mu\text{m}$
Résistance du dispositif	136 $\text{M}\Omega$	70 $\text{M}\Omega$	29 $\text{M}\Omega$	3.8 $\text{M}\Omega$	5.8 $\text{M}\Omega$
Résistance de la barrière $R_b$	75.8 $\text{M}\Omega$	39 $\text{M}\Omega$	16.2 $\text{M}\Omega$	2.1 $\text{M}\Omega$	3.2 $\text{M}\Omega$
Signal de spin mesuré	1.5 $\text{M}\Omega$	0.4 $\text{M}\Omega$	0.35 $\text{M}\Omega$	0.12 $\text{M}\Omega$	0.55 $\text{M}\Omega$
Magnétorésistance	1.1 %	0.7 %	1.2 %	3.4 %	9.4 %
Longueur de diffusion de spin $l_{sf}$ déduite	285 $\mu\text{m}$	160 $\mu\text{m}$	138 $\mu\text{m}$	95 $\mu\text{m}$	246 $\mu\text{m}$

FIGURE II.56 – Résumé des résultats obtenus sur les dispositifs A à E, la dernière ligne correspond aux longueurs de diffusion de spin du graphène déduites grâce à l'équation II.9 en utilisant  $\gamma = 0.32$ .

Comme on a  $R_b \gg R_{ch}^s$  et  $l_{sf} \gg L$ , on peut simplifier l'équation II.9 ainsi :

$$MR = \frac{\gamma^2}{1 - \gamma^2} \frac{1}{1 + \frac{R_b L}{2 R_{ch}^s l_{sf}}} \quad (\text{II.10})$$

La figure II.57 montre la magnéto-résistance en fonction de  $R_b L$  selon l'équation II.10 pour différentes longueurs de diffusion de spin  $l_{sf}$ . On voit la décroissance en  $1/R$  évoquée dans le paragraphe précédent et on note que les mesures expérimentales reportées sur ce graphe suivent particulièrement bien le modèle de transport établi.

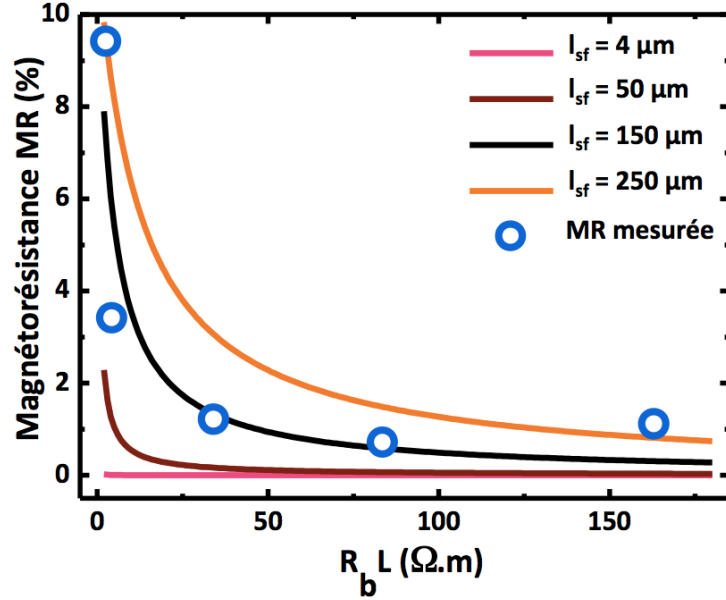


FIGURE II.57 – Magnéto-résistance calculée en fonction du produit  $R_b L$  pour différentes longueurs de diffusion de spin. On peut observer la décroissance en  $1/R$  évoquée plus tôt.

On peut par ailleurs éliminer tout doute sur des effets parasites aux contacts ou dans le graphène qui pourraient être à l'origine de nos signaux :

1. Cette décroissance en  $1/R$  permet d'affirmer que l'effet observé ne provient pas d'une magnéto-résistance anisotrope tunnel des contacts, car celle-ci augmenterait avec la résistance de contact.
2. L'effet observé ne provient pas non plus d'un effet dans le canal de graphène car celui-ci a une résistance de l'ordre du  $k\Omega$  et les effets observés ont une résistance de l'ordre du  $M\Omega$ , le canal ne peut donc pas induire une telle variation de résistance.
3. Enfin, l'effet observé ne correspond pas non plus à une magnéto-résistance anisotrope provenant du métal ferromagnétique car celle-ci serait de l'ordre de 1% de la résistance du métal qui est de l'ordre du  $\Omega$ .

## 6.5 Quelle magnétorésistance pouvait-on espérer ? Comparaison au cas "idéal"

On aimerait savoir avec quelle efficacité on a réussi à transmettre une information de spin. On peut définir l'efficacité  $Eff$  ainsi :

$$Eff = \frac{MR_{mes}}{MR_{max}}$$

où  $MR_{mes}$  est la magnétorésistance mesurée et  $MR_{max}$  est la valeur maximale de la magnétorésistance que nous aurions pu obtenir.  $MR_{max}$  correspond au cas où la longueur de diffusion de spin dans le graphène est infinie et ne dépend donc pas des électrodes ferromagnétiques et de la barrière tunnel. On peut modéliser ce cas idéal par une jonction verticale  $Co/Al_2O_3/Co$ . Dans ce cas, la magnétorésistance maximum que l'on peut obtenir est 25% [73]. Comme nos dispositifs font ici intervenir deux interfaces  $Co/Al_2O_3$ , la magnétorésistance maximum que l'on peut obtenir est

$$MR_{max} = 12.5\%$$

Or, dans le dispositif E, nous avons mesuré  $MR = 9.4\%$ , on obtient donc pour ce dispositif une efficacité :

$$Eff = \frac{9.4}{12.5} = 75\%$$

Cette valeur peut être reportée sur la figure II.7 présentée dans la partie 2.1 de ce chapitre.

Le graphène épitaxié permet donc de transmettre jusqu'à 75% de l'information de spin, notre étude montre ici à quel point il s'agit d'un candidat de choix pour le transport de l'information de spin.

## 6.6 Origine des grandes longueurs de diffusion de spin

On vient de voir que le graphène épitaxié possède une longueur de diffusion de spin de l'ordre de 100 microns. On a vu dans l'état de l'art que les valeurs reportées dans la littérature étaient souvent de deux ordres de grandeur plus faible. Celles-ci ont pu être sous-estimées dû à des barrières tunnel de basse qualité et des mesures qui ne prennent pas en compte la relaxation dans les contacts. Par ailleurs, la plupart des mesures de l'état de l'art ont été réalisées sur des échantillons de monocouche de graphène exfolié, et nous pensons que le graphène épitaxié, outre son avantage d'être disponible à grande échelle, présente trois autres aspects intéressants pour nous :

1. Tout d'abord, la mobilité du graphène épitaxié mesurée grâce à des croix de Hall est de  $17000\text{cm}^2/Vs$ , environ un ordre de grandeur au dessus des mobilités mesurées de la monocouche de graphène exfoliée. Cela signifie que l'électron rencontre moins de défauts structuraux et donc n'a pas l'opportunité de perdre son spin dessus.
2. Ensuite, le graphène épitaxié présente des corrugations beaucoup plus faibles que le graphène exfolié. Or, l'angle imposé entre deux atomes de carbone voisins peut provoquer un mélange des orbitales de conduction  $\sigma$  et de valence  $\pi$  et provoquer de ce fait un couplage spin-orbite. Ainsi, des relaxations de spin dues à des mécanismes de type D'yakonov Perel sont plus attendues si les corrugations sont plus importantes. Les multi-feuillets de graphène épitaxié sont bien plus plats que la monocouche de graphène exfoliée sur  $SiO_2$ , et on pense ainsi observer moins de relaxations de ce type dans nos échantillons.
3. Enfin, de part le fait qu'on utilise des multicouches, le graphène épitaxié offre un écrantage vis à vis du substrat et de l'environnement. Cet écrantage mène à une réduction de la relaxation de spin due à des mécanismes de type Elliot-Yafet.

Ainsi, on a utilisé dans nos dispositifs des barrières tunnels de haute qualité qui nous permettent de nous placer dans un régime où on mesure la relaxation dans le graphène, avec un graphène présentant une forte mobilité et une structure qui permet de minimiser les mécanismes Dyakonov Perel et Elliot-Yafet. Ce sont tous ces facteurs réunis ensemble qui nous ont permis d'obtenir des longueurs de diffusion de spin de l'ordre de la centaine de microns.

## 6.7 Création d'un courant polarisé en spin à l'aide de l'effet de Hall de spin

La conversion d'un courant de charge en un courant de spin grâce au couplage spin-orbite a été prédite il y a près d'un siècle par Mott et est l'une des premières démonstrations (bien avant l'avènement de la spintronique) d'un domaine qui s'appelle maintenant spin-orbitronique. C'est un moyen simple de créer ou de détecter des courants de spin sans avoir besoin de matériaux ferromagnétiques. Certaines études voient déjà son potentiel pour les mémoires magnétiques à accès aléatoires (MRAM), mais l'absence de champs de fuite pourrait être aussi un gros avantage pour l'intégration aux technologies CMOS...

Dans cet esprit, nous avons entrepris l'étude de l'injection, propagation et détection d'un courant de spin dans le graphène sans matériaux ferromagnétiques et uniquement par effet Hall de spin. Dans la suite, je vais décrire brièvement le principe de l'effet Hall de spin (SHE) où l'on crée un courant de spin à partir d'un courant de charge et son effet réciproque l'effet Hall de spin inverse (ISHE) avant de présenter les dispositifs, leur fabrication et ensuite les résultats.

### 6.7.1 Dispositifs

L'objectif a donc été de créer des dispositifs démontrant que l'on pouvait créer un courant polarisé en spin à partir d'un courant de charge créé par effet Hall de spin, puis injecter celui-ci dans le graphène, le propager, et ensuite le détecter grâce à l'effet réciproque, l'effet Hall de spin inverse. Le type de dispositif est celui présenté en figure II.60a).

L'effet Hall de spin (SHE) est un phénomène qui permet de transformer un courant de charge  $\vec{j}_q$  en un courant de spin  $\vec{j}_s$  dans un matériau à fort couplage spin-orbite. Prenons le cas simple du platine. L'idée est la suivante : à cause du couplage spin-orbite, les électrons de spin up et de spin down (initialement en quantité égale dans le métal normal) vont être diffusés perpendiculairement à leur direction de propagation (celle du courant de charge), mais surtout dans des directions opposées.

Le courant de charge dans la direction perpendiculaire à la propagation est nul, alors qu'un courant net de spin  $\vec{j}_s$  (la différence entre les courants de spin up et de spin down) s'établit, comme illustré sur la figure II.58. Le facteur de conversion courant de charge/courant de spin s'appelle l'angle de Hall  $\alpha_H$ . Le courant de spin  $\vec{j}_s$  créé s'exprime ainsi [74] :

$$\vec{j}_s = \alpha_H [\vec{\sigma} \times \vec{j}_q] \quad (\text{II.11})$$

où  $\vec{j}_s$  est le courant de spin créé,  $\alpha_H$  est l'angle de Hall,  $\vec{j}_q$  est le courant de charge initial, et  $\sigma$  est le vecteur normé dans la direction de spin up.



Il en résulte une accumulation de spin qui va se créer à la surface du matériau. On a préférentiellement accumulé une direction de spin à une surface et la direction opposée sur la surface opposée. On note ici que l'orientation des spins est dans tous les cas parallèle à la surface considérée. Par exemple, si l'on considère un courant passant à travers un fil de section carré, pour les surfaces verticales, on a un axe vertical et pour les surfaces horizontales un axe horizontal. On peut voir une illustration de cela en figure II.60b). Pour un exemple et plus d'informations le lecteur peut se référer aux articles [74] et [75].

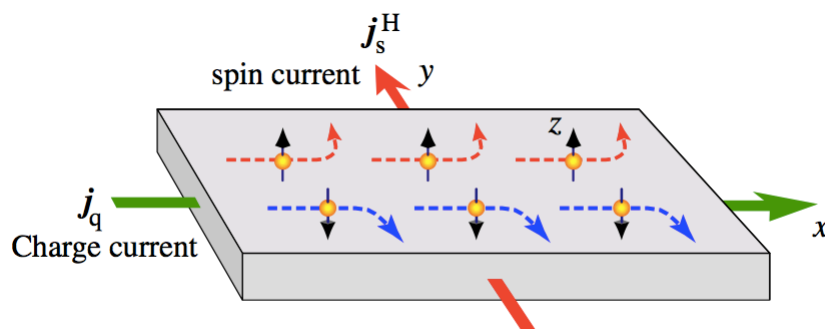


FIGURE II.58 – Illustration de l'effet Hall de spin. Un courant de charge  $\vec{j}_q$  engendre un courant de spin  $\vec{j}_s$ . Figure tirée de [74].

L'effet réciproque est aussi possible. Ainsi on peut transformer un courant de spin en un courant de charge : c'est l'effet Hall de spin inverse (ISHE) [76]. L'effet inverse se produit, deux électrons qui se déplacent dans des directions opposées le long de  $\vec{j}_s$  ont des spins opposés, et l'interaction spin-orbite les fait aller dans la même direction et induit donc un courant de charge. La figure II.59 illustre ce phénomène. Le courant de charge créé s'écrit alors :

$$\vec{j}_q = \alpha_H [\vec{\sigma} \times \vec{j}_s] \quad (\text{II.12})$$

où  $\vec{j}_s$  est le courant de spin créé,  $\vec{j}_q$  est le courant de charge initial,  $\alpha_H$  est l'angle de Hall et  $\sigma$  est le vecteur normé dans la direction du spin up.

On utilise un dispositif se basant sur deux électrodes de Pt et un canal de graphène épitaxié. Le platine a déjà fait ses preuves dans d'autres expériences de SHE et possède un angle de Hall dont la valeur peut atteindre 6%. Aussi, nous avons choisi de travailler avec du graphène épitaxié sur face C dans lequel on espère obtenir le  $l_{sf}$  le plus long.

Le dispositif est présenté figure II.60a) : on fait passer un courant dans l'électrode de gauche  $Pt_{inj}$ . Ceci va créer une accumulation de spin sur la face du Pt en contact avec le graphène (spins dans le plan du graphène). Cette accumulation va

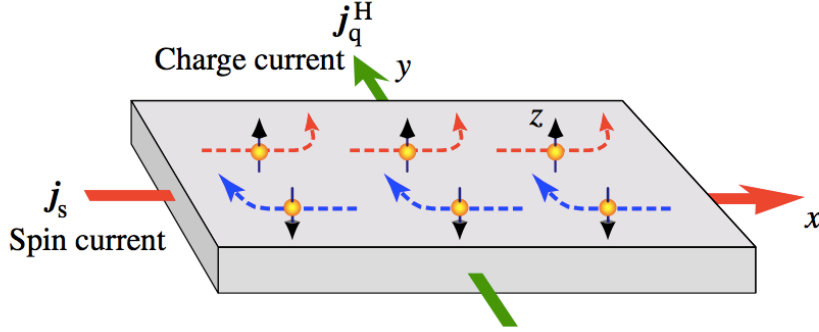


FIGURE II.59 – Illustration de l'effet Hall de spin inverse. Un courant de spin  $\vec{j}_s$  engendre un courant de charge  $\vec{j}_q$ . Figure tirée de [74].

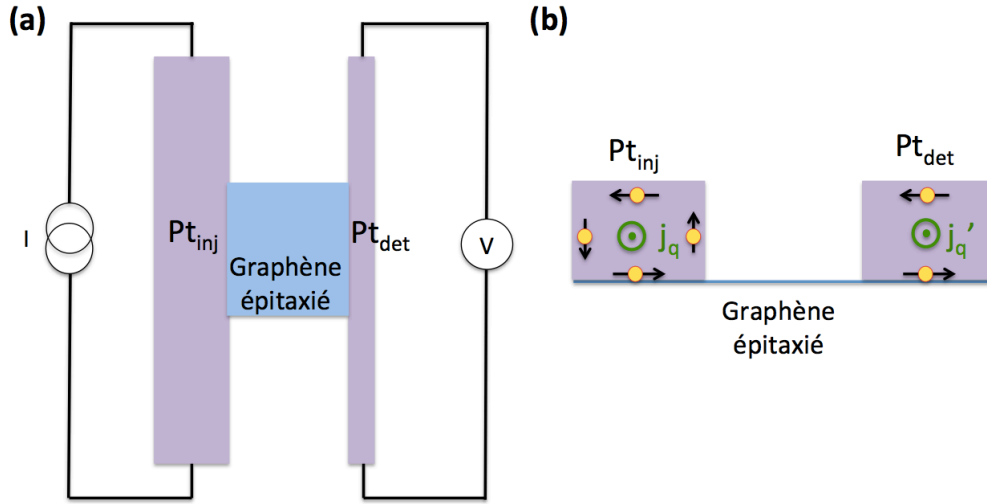


FIGURE II.60 – a) Schéma illustrant le principe de la mesure électrique d'un dispositif. b) Schéma en vue de côté, montrant la répartition des spins dans les électrodes à section carrée  $Pt_{inj}$  et  $Pt_{det}$ . Dans l'électrode  $Pt_{inj}$ , on applique le courant  $j_q$  tandis que dans l'électrode  $Pt_{det}$ , le courant  $j'_q$  est créé par la diffusion des spins du graphène vers le platine.

se transmettre dans le graphène et diffuser jusqu'à l'électrode de droite  $Pt_{det}$ . Là, cette surpopulation de spin va être absorbée par la seconde électrode et le courant de spin ainsi créé va se re-transformer en courant de charge par effet Hall de spin inverse et donner lieu à une différence de potentiel, la tension de Hall que l'on mesure.

Contrairement aux expériences d'injection de spin, comme le courant est ici purement diffusif, on a besoin d'une très petite résistance d'interface entre le platine

et le canal de graphène pour que l'injection de spin soit efficace (cf partie 2.2 de ce chapitre). De même, on a besoin d'un contact transparent entre le graphène et l'électrode de Pt détectrice pour que les électrons puissent diffuser efficacement dans l'électrode et être détectés par effet Hall de spin inverse.

### 6.7.2 Fabrication des dispositifs

Les dispositifs ont été fabriqués sur environ 10 couches découplées de graphène épitaxié, sur face C.

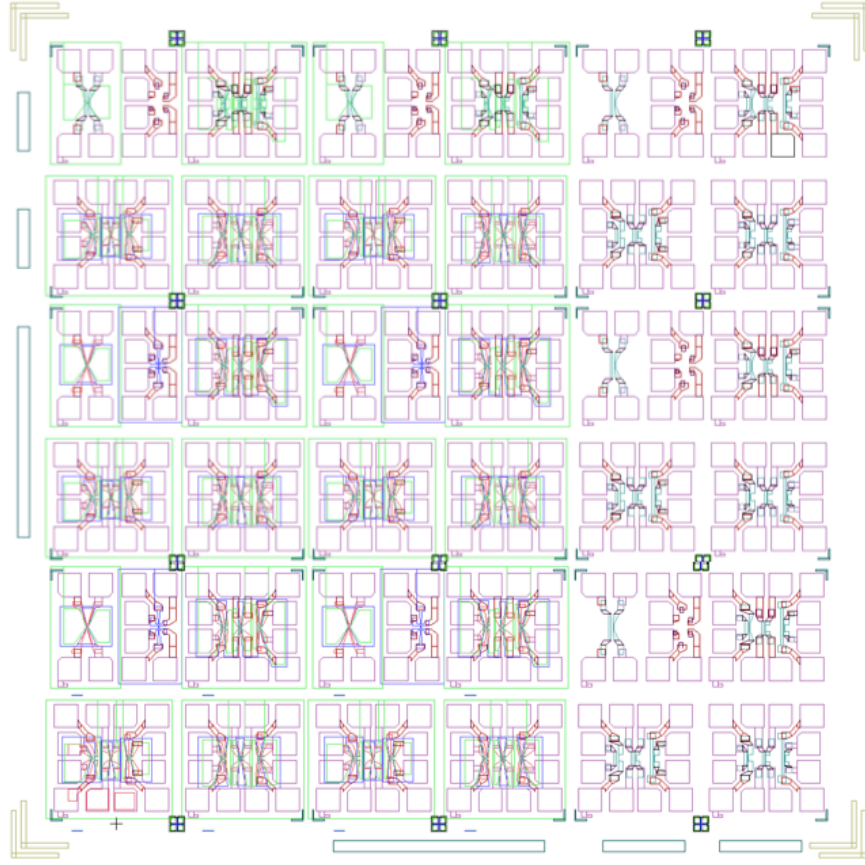


FIGURE II.61 – Image du masque entier.

Une première étape de lithographie permet de définir des marques d'alignements. Lors d'une seconde étape, on grave les canaux de graphène, ceux-ci sont protégés par de la résine et le reste est gravé par un plasma  $O_2$ . Ensuite, une troisième étape permet de définir les électrodes de Pt, celles-ci sont déposées par pulvérisation cathodique et ont une épaisseur de 10nm, ce qui est l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion de spin dans le platine. Enfin, une dernière étape

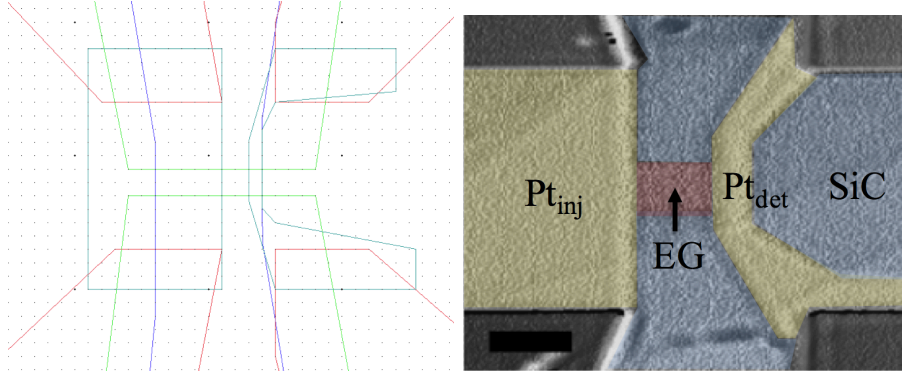


FIGURE II.62 – a) Image d'un dispositif. Les électrodes de platine sont en bleu turquoise, les amenées de courant en rouge. Les niveaux de détournement du graphène sont bleu roi et vert fluo. b) Image du dispositif final obtenue par profilométrie optique. Les électrodes de platine  $Pt_{inj}$  et  $Pt_{det}$  sont reliées par du graphène épitaxié, noté EG sur la figure.

de lithographie consiste à dessiner les amenées de courant qui vont relier ces électrodes à des pads de câblage.

La mobilité mesurée avec des croix de Hall est de l'ordre de  $9000 cm^2.V^{-1}s^{-1}$ .

### 6.7.3 Mesures

La mesure de l'effet dépendant du spin se fait alors par effet Hanle. En effet, on ne peut ici se baser sur le principe précédent de la mesure dans l'état parallèle et anti-parallèle des électrodes ferromagnétiques. On applique un champ magnétique perpendiculaire au graphène. Celui-ci force les spins à précesser. Pour des champs magnétiques appliqués suffisamment forts, on supprime l'accumulation en spin et on ne devrait plus mesurer de différence de potentiel aux bornes de la seconde électrode. Le principe de la mesure est schématisé sur la figure II.63, illustré par une mesure obtenue à 4K.

Lorsque l'on n'applique aucun champ, le courant produit par effet Hall de spin inverse dans  $P_{det}$  à partir d'un courant de 1mA dans  $P_{inj}$  est de  $8\mu V$ . On observe que si on augmente le champ magnétique appliqué, la tension mesurée diminue jusqu'à s'annuler pour un champ magnétique appliqué de 0.6T. La plupart des mesures ont été réalisées à température ambiante, la figure II.64 montre un exemple de courbe obtenue et le tableau dans la figure II.65 rassemble les résultats à 300K.

Pour expliquer les résultats obtenus, nous avons établi un modèle théorique dans lequel on a repris le même jeu d'équations que dans la partie 6.4 appliqué au système de deux électrodes de platine reliées par un canal de graphène.

Si on se place dans le cas où les électrodes injectrice et détectrice de Pt ont la

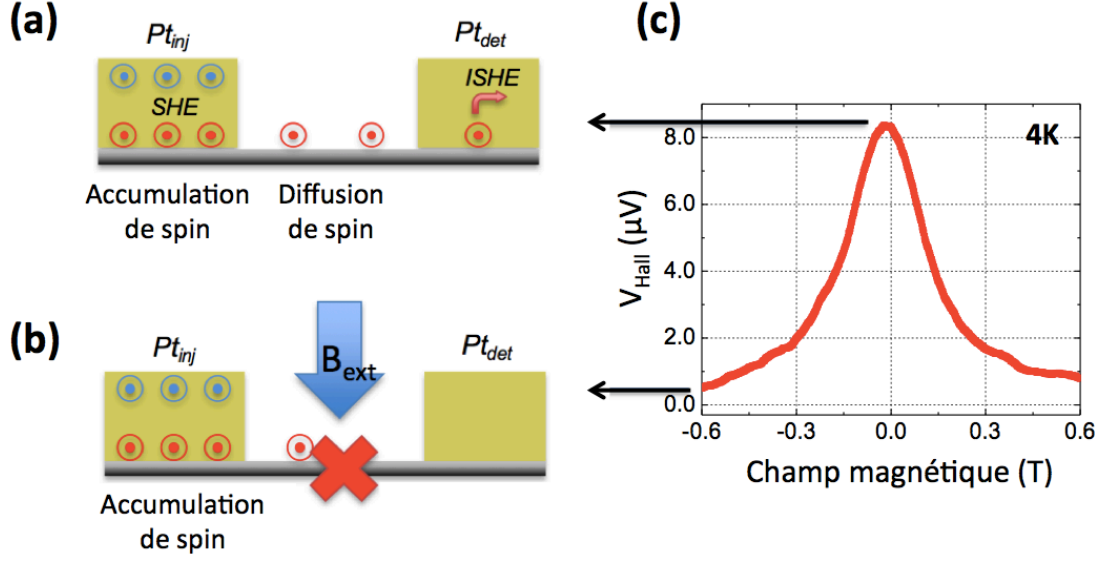


FIGURE II.63 – Schéma expliquant le principe de la mesure. a) Le courant continu appliqué sur l'électrode de gauche va générer un courant de spin dans le graphène, qui va lui-même engendrer par effet Hall de spin inverse une tension aux bornes de la seconde électrode. b) L'application d'un champ magnétique perpendiculaire force les spins à précesser de manière incohérente et supprime la différence de potentiel aux bornes de la seconde électrode. c) Courbe obtenue à 4K montrant la tension de Hall en fonction du champ magnétique transverse appliqué.

même géométrie et la même résistance d'interface, on aboutit alors à :

$$V_{Hall} = \frac{I e^{-\frac{2d}{l_{sfpt}}} (-1 + e^{\frac{d}{l_{sfpt}}})^4 l_{sfn} l_{sfpt} W \alpha_{pt}^2 \rho_n \rho_{pt}}{2} \frac{8d^2 (l_{sfn} w \rho_n sh(\frac{L}{2l_{sfn}}) sh(\frac{d}{l_{sfpt}}) + ch(\frac{L}{2l_{sfn}}) (l_{sfpt} \rho_{pt} ch(\frac{d}{l_{sfpt}}) + R_b w W sh(\frac{d}{l_{sfpt}})))}{(l_{sfn} w \rho_n ch(\frac{L}{2l_{sfn}}) sh(\frac{d}{l_{sfpt}}) + sh(\frac{L}{2l_{sfn}}) (l_{sfpt} \rho_{pt} ch(\frac{d}{l_{sfpt}}) + R_b w W sh(\frac{dn}{l_{sfpt}})))} \quad (II.13)$$

Où  $I$  est le courant appliqué dans l'électrode injectrice,  $\rho_{pt}$  et  $\rho_n$  sont respectivement les résistivités du platine et du graphène et  $l_{sfpt}$  et  $l_{sfn}$  sont respectivement les longueurs de diffusion de spin du platine et du graphène.  $R_b$  est la résistance de contact de l'électrode de Pt sur graphène.  $W$ ,  $w$ ,  $L$  et  $d$  sont des notations géométriques introduites dans la figure II.66.

Au vu des résultats trouvés dans la partie 6.4 de ce chapitre, on se place dans

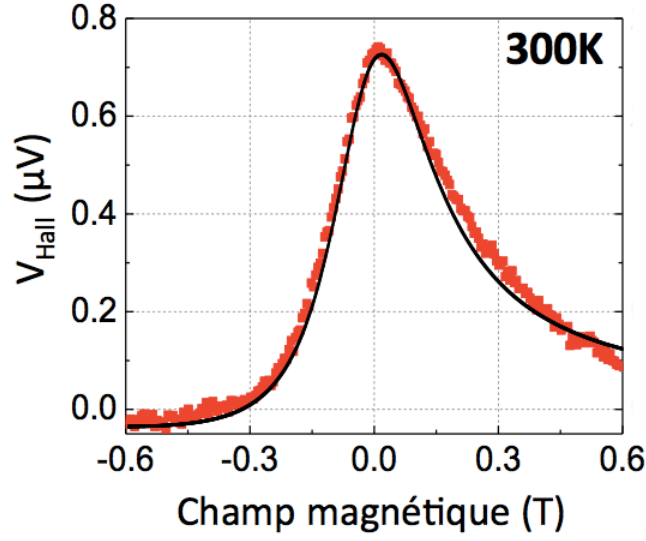


FIGURE II.64 – Tension de Hall en fonction du champ magnétique à 300K.

Dispositif	SHE-A	SHE-B	SHE-C	SHE-D	SHE-E	SHE-F	SHE-G
Distance inter-électrodes	2 μm	2 μm	4 μm	4 μm	8 μm	8 μm	10 μm
Résistance de contact ( $R_b$ )	45 Ω	95 Ω	380 Ω	320 Ω	25 Ω	410 Ω	217 Ω
Signal normalisé à 1mA	2.7 μV	2.4 μV	0.11μV	0.1 μV	0.5 μV	0.04μV	0.04μV

FIGURE II.65 – Tableaux rassemblant les mesures obtenues à 300K.

le modèle où  $l_{sfn}$  est très grand devant  $L$  et  $d$ , on a alors :

$$V_{Hall} = \frac{Il_{sfp}^2 W \alpha_{pt}^2 \rho_{pt}^2 th(\frac{d}{2l_{sfp}})^2}{d^2 w (2R_b w W + L w \rho_n + 2l_{sfp} \rho_{pt} coth(\frac{d}{l_{sfp}}))} \quad (II.14)$$

Après approximations réalistes que

$$2l_{sfp} \rho_{pt} coth(\frac{d}{l_{sfp}}) \ll L w \rho_n$$

et

$$2l_{sfp} \rho_{pt} coth(\frac{d}{l_{sfp}}) \ll 2R_b w W$$

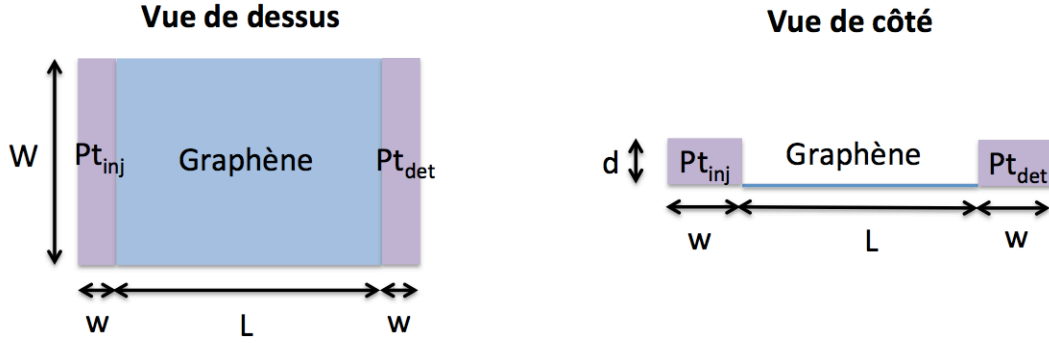


FIGURE II.66 – Vue de dessus et de côté du dispositif, avec les notations utilisées dans la formule II.13.

on a :

$$V_{Hall} = \frac{Il_{sfpt}^2 W \alpha_{pt}^2 \rho_{pt}^2 t h \left( \frac{d}{2l_{sfpt}} \right)^2}{d^2 w (2R_b w W + L w \rho_n)} \quad (\text{II.15})$$

Si on s'intéresse aux propriétés du Pt en tant qu'injecteur, on remarque sur l'équation II.15 que le signal augmente avec la résistivité du platine. Celle-ci ne doit pas non plus être trop élevée, sinon les deux approximations faites pour obtenir l'équation II.15, ne sont plus valables. Par ailleurs, les produits RA (résistance x surface) de l'électrode et du graphène apparaissent au dénominateur. Ceux-ci ne doivent pas être trop élevés pour ne pas faire chuter le signal.

La figure II.67 présente la représentation de  $V_{Hall}$  en fonction de  $L$  pour  $l_{sfn} = 1\mu m$  et  $l_{sfn} = 150\mu m$  à partir de l'équation II.13.

On peut noter grâce à ce graphe que l'approximation  $l_{sf} \gg L$  se justifie pour des valeurs de  $l_{sf}$  de l'ordre de celles trouvées ( $> 100\mu m$ ) dans la partie 6.4 de ce chapitre.

Les points expérimentaux sont reportés sur la courbe  $V_{Hall} = f(L)$  dans la figure II.68. On remarque que même s'il y a une dispersion des points, ils semblent suivre la tendance de la courbe  $l_{sfn} = 150\mu m$ .

Intéressons nous à présent à l'influence de la résistance de contact sur le signal. Par exemple, si on prend les deux points à  $8\mu m$ , on a  $0.04\mu V$  de signal pour  $R_b = 410\Omega$  et  $0.5\mu V$  pour  $R_b = 25\Omega$ . On observe donc un ordre de grandeur de différence entre les deux valeurs de  $R_b$  et on en déduit qu'il faut prendre en compte ce paramètre. Si on se réfère à l'équation II.15, on voit que la tension de Hall  $V_{Hall}$  s'écrit en  $\frac{1}{2R_b + \rho_n(\frac{L}{W})}$ . Or,  $\rho_n$  est ici de l'ordre de la dizaine d'ohms et  $L/W$  de l'ordre de l'unité et par conséquent, on se rend compte que dès que  $R_b$  dépasse quelques dizaines d'ohms, on peut considérer en première approximation que  $V_{Hall}$  varie en

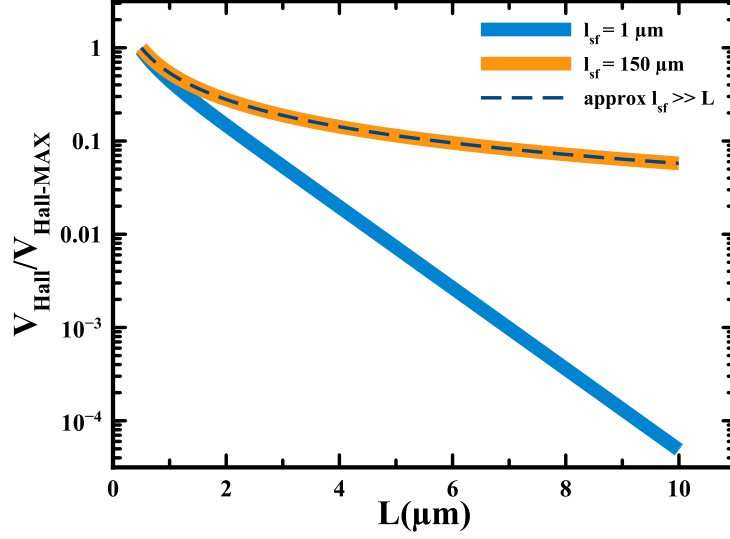


FIGURE II.67 – Représentation de  $V_{Hall}$  normalisée en fonction de la distance entre les électrodes  $L$  pour  $l_{sf} = 1\mu m$  et  $l_{sf} = 150\mu m$  calculée à partir de l'équation II.13. En pointillé, on voit la courbe obtenue après approximation  $l_{sf} \gg L$  suivant l'équation II.14.

$\frac{1}{R_b}$ . Cette approximation est raisonnable pour la majorité des points.

La figure II.69 présente les données  $V_{Hall}$  multipliées par les  $R_b$  correspondants en fonction de  $L$ . Cette figure montre les points expérimentaux ainsi que les deux courbes correspondant à  $l_{sf} = 1\mu m$ , valeur souvent trouvée dans la littérature et  $l_{sf} = 150\mu m$  qui correspond typiquement aux valeurs trouvées dans l'étude avec les vannes de spin latérales (cf partie 6.4). On voit ici que la variation des données  $V_{Hall}R_b$  renormalisées s'ajuste encore mieux avec la dépendance en  $L$ , ce qui semble bien montrer l'influence de  $R_b$  dans les mesures conformément au modèle pour  $l_{sf} \approx 150\mu m$ .

On a montré ici qu'on peut injecter et détecter un courant polarisé en spin dans du graphène par effet Hall de spin et son effet inverse, sans utiliser d'électrode ferromagnétique. La tendance observée pour la dépendance de  $V_{Hall}$  en fonction de  $L$  est cohérente avec les longueurs de diffusion de spin trouvées dans les expériences de vannes de spin latérales utilisant le graphène épitaxié comme canal.

En conclusion, nous avons démontré ici un nouveau schéma d'architecture de transmission d'information de spin basé sur des contacts de Pt transparents comme source et drain de spin, reliés par un canal de graphène épitaxié.



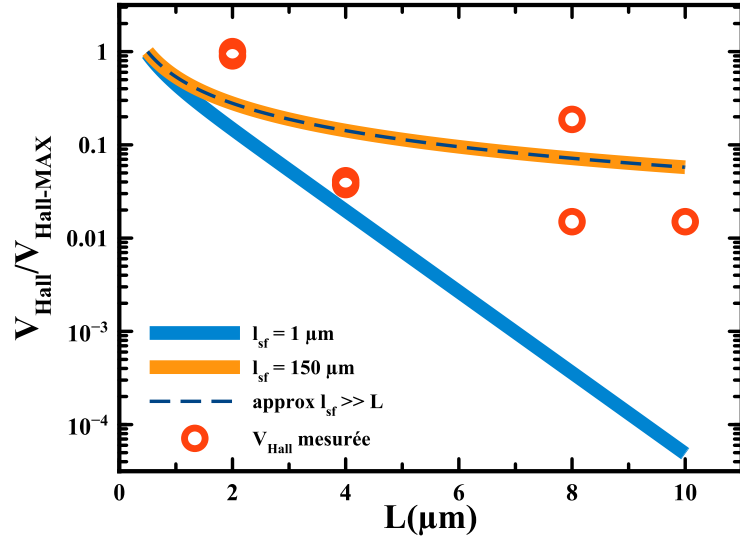


FIGURE II.68 – Représentation de  $V_{Hall}$  normalisée en fonction de la distance entre les électrodes  $L$ . Courbes calculées pour  $l_{sf} = 1 \mu m$  et  $l_{sf} = 150 \mu m$  à partir de l'équation II.13. En pointillé, on voit la courbe obtenue après approximation  $l_{sf} \gg L$  suivant l'équation II.14. Symboles : points expérimentaux du tableau. On voit qu'ils suivent la tendance de la courbe  $l_{sf} = 150 \mu m$ .

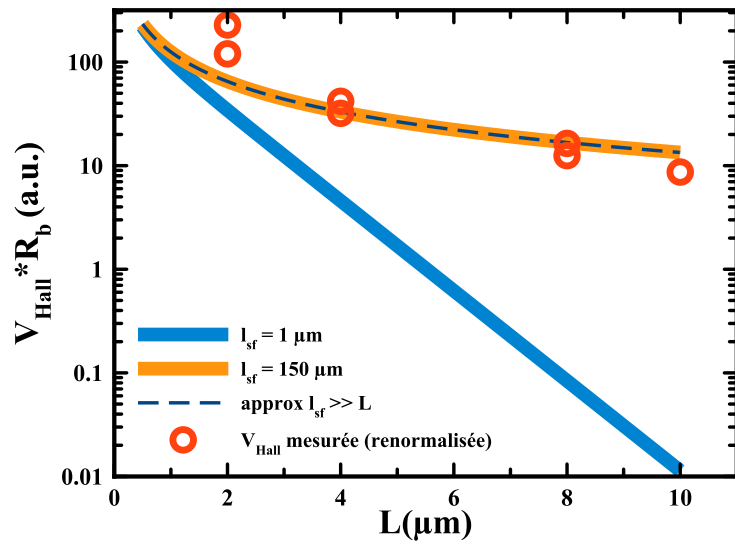


FIGURE II.69 – Reprise de la figure II.68 où on a maintenant représenté les données  $V_{Hall}$  en fonction de  $L$ .

## 7 Résultats sur graphène CVD

On a vu que le graphène épitaxié est une plateforme plus que prometteuse pour transporter une information de spin, mais comme le courant passant dans les couches intérieures est bien écranté par les autres couches, il apparaît très difficile de manipuler un courant de spin. Le graphène CVD offre l'avantage de pouvoir être placé sur n'importe quel substrat et nous avons cherché à savoir si sa qualité était suffisante pour transporter une information de spin. L'idée est de pouvoir effectuer ensuite une manipulation extrinsèque des spins à l'intérieur du graphène grâce à des effets de proximité.

L'idée est ici de reproduire sur le graphène CVD les résultats obtenus sur les vannes de spin sur graphène épitaxié. La qualité de celui-ci est *a priori* moins bonne, et nous allons voir qu'il est tout de même possible d'y propager un courant polarisé en spin. La fabrication des échantillons a été ici l'objet d'un gros travail. Nous avons décidé d'améliorer le process utilisé avec le graphène épitaxié, et nous avons notamment cherché à améliorer le design des électrodes, comme présenté en partie 4.3 de ce chapitre. Par ailleurs, il a fallu appréhender une technique de transfert du graphène CVD depuis le catalyseur métallique (Cu) vers le substrat d'intérêt (tel que le  $SiO_2$ ).

### 7.1 Fabrication des échantillons

La première difficulté dans la réalisation des échantillons concerne le transfert du graphène. Au début de ma thèse, le graphène CVD en était aussi à ses débuts et il a fallu trouver un protocole expérimental pour le transférer. Cette étape est encore délicate pour de nombreux laboratoires. Durant ma thèse, j'ai travaillé avec du graphène provenant de l'université de Cambridge et du graphène provenant de l'entreprise Aixtron,. L'université de Cambridge fait croître le graphène sur une feuille de cuivre tandis que Aixtron fait croître le graphène sur du cuivre déposé sur un substrat 4 pouces de  $Si/SiO_2$ . Sur la figure II.70, on peut voir deux photos du graphène tel qu'on le reçoit.

### 7.2 Principe du transfert

La difficulté liée à l'obtention du graphène sous cette forme est que la croissance a lieu sur un substrat conducteur, ce qui rend incompatible une exploitation électrique directe des feuillets. Un transfert de la feuille de graphène est nécessaire et diffère peu entre les deux formes sous lesquelles on reçoit le graphène (figure II.70).

Le transfert se fait en plusieurs étapes qui sont résumées sur la figure II.71.

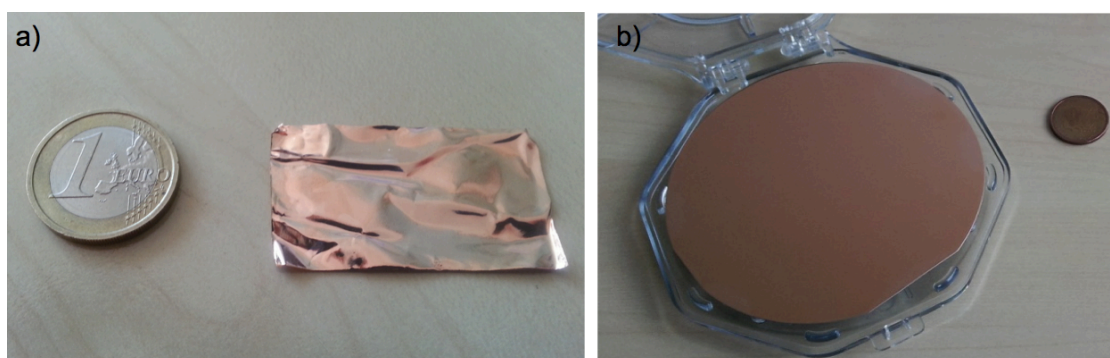


FIGURE II.70 – Photo des échantillons de graphène tels qu'on les reçoit. a) Graphène sur feuille de cuivre dont la croissance a été faite à l'université de Cambridge. b) Graphène sur l'empilement  $Cu/SiO_2/Si$  dont la croissance a été réalisée à Aix-tron.

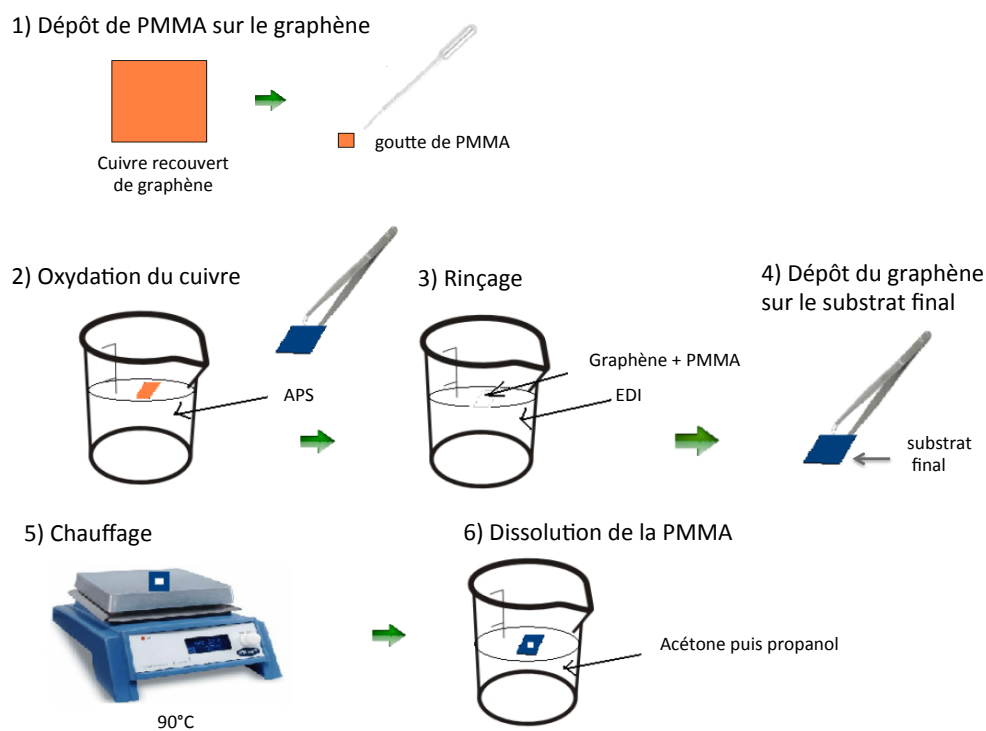


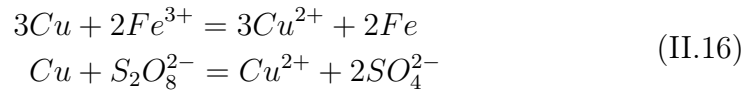
FIGURE II.71 – Schéma de principe de la technique de transfert.

#### 1. Dépôt de PMMA sur le graphène

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est un polymère qui joue ici le rôle de couche supportrice de la couche de graphène

2. Dissolution de la couche métallique (Ni ou Cu) sous le graphène

Plusieurs espèces chimiques sont capables de dissoudre le cuivre sous le graphène. Parmi elles, les plus utilisées dans le cadre du transfert du graphène CVD sont le chlorure de fer III  $FeCl_3$  et le persulfate d'ammonium  $(NH_4)_2S_2O_8$  appelé APS. Les équations d'oxydoréduction expliquant cette dissolution sont respectivement :



3. Transfert de l'ensemble dans de l'eau désionisée

Cette étape permet de rincer le graphène de tout résidu de l'étape précédente. On peut, au bout de quelques heures transférer à nouveau l'échantillon dans un autre bécher d'eau désionisée pour éliminer les derniers résidus. Le transfert de l'ensemble "Graphène/PMMA" se fait grâce à un substrat propre (qui n'est pas le substrat final).

4. Dépôt du graphène sur le substrat de notre choix

On dépose l'ensemble graphène/PMMA sur le substrat de notre choix.

5. Recuit de l'échantillon

On recuit l'échantillon quelques minutes à 90°C pour évaporer l'eau DI sous l'échantillon et pour créer des liaisons de Van der Waals entre le graphène et le substrat.

6. Dissolution de la PMMA

On n'a plus besoin de la PMMA qui jouait le rôle de couche supportrice. On la retire en plongeant l'échantillon dans de l'acétone. On rince ensuite l'acétone dans le propanol.

Sur la figure II.72, on peut voir une photo des étapes de dissolution du cuivre dans l'ammonium persulfate et de rinçage à l'eau désionisée qui lui fait suite.

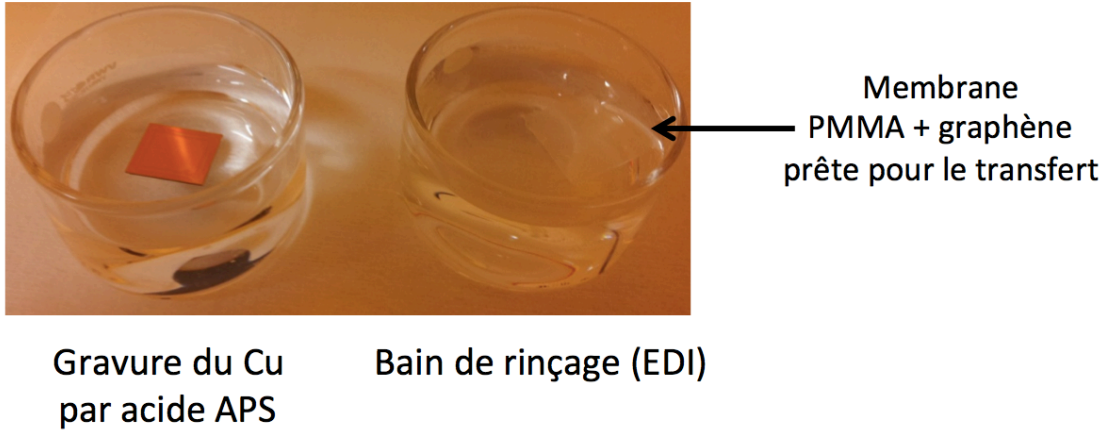


FIGURE II.72 – Photo des étapes de gravure du cuivre et de rinçage à l'eau désionisée. On peut voir la membrane de Graphène/PMMA flotter.

### 7.3 Premières mesures

Les premières mesures ont tout d'abord été l'occasion de mesurer la densité de porteurs et la mobilité du graphène CVD fourni par Cambridge. Pour cela, j'ai utilisé les dispositifs de croix de Hall. Le principe de la mesure est schématisé dans la figure II.73.

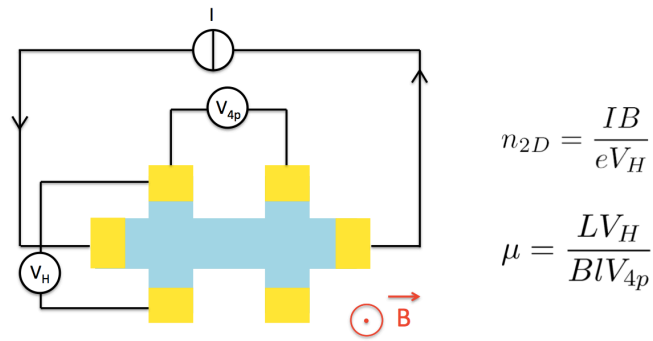


FIGURE II.73 – Schéma du montage adopté pour les mesures de mobilité et de densité de porteurs. On applique un courant  $I$  et un champ magnétique  $B$  et on lit les tensions  $V_H$  et  $V_{4p}$ .

Voyons comment on extrait de ce montage la mobilité et la densité de porteurs dans le graphène. On a :

$$I = n_{2D} e v l$$

où  $n_{2D}$  et  $v$  sont respectivement la densité surfacique et la vitesse des porteurs, et

$$|| \vec{f}_{Lorentz} || = || -e\vec{v} \wedge \vec{B} || = \frac{IB}{n_{2D}l}$$

En régime permanent, on peut égaliser la norme de la force de Lorentz avec celle de la force créée par le champ électrique :

$$\frac{eV_H}{l} = \frac{IB}{n_{2D}l}$$

où  $V_H$  est la tension de Hall indiquée sur la figure II.73.

On se rend alors compte que la mesure de  $V_H$  en fonction de  $B$  connaissant  $I$  nous donne accès à  $n_{2D}$  :

$$n_{2D} = \frac{IB}{eV_H}$$

On s'intéresse maintenant à la mobilité  $\mu$ . On sait que la conductivité y est reliée par la relation  $\sigma = n_{2D}e\mu$ . La mesure de la résistivité du graphène nous donne alors accès à la mobilité des porteurs. On fait cette mesure en configuration « 4 pointes » pour s'affranchir des résistances de contact.

$$V_{4p} = R_{4p}I = \frac{LR_{2D}}{l}I$$

où  $R_{2D}$  est la résistivité du graphène et s'exprime en Ohm. On a donc

$$R_{2D} = \frac{V_{4p}l}{IL}$$

et on peut finalement calculer  $\mu$  ainsi :

$$\mu = \frac{1}{en_{2D}R_{2D}}$$

Sur la figure II.74 on peut voir la variation de  $V_H$  en fonction du champ magnétique transverse appliqué. De cela et de la mesure de  $V_{4p}$  en fonction de  $I$ , on déduit une mobilité de l'ordre de  $3000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  et une densité de porteurs de l'ordre de  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ .

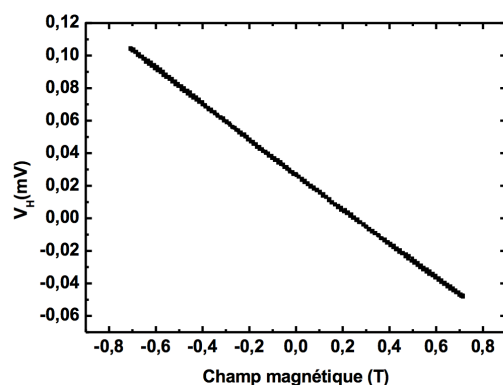


FIGURE II.74 – Tension de Hall mesurée en fonction du champ magnétique.

Les premières mesures de magneto-transport ont été réalisées dans les mêmes conditions qu’avec le graphène épitaxié. La barrière tunnel est une barrière d’alumine de 1nm déposée par pulvérisation cathodique. La figure II.75 présente un exemple de courbe que l’on a pu obtenir.

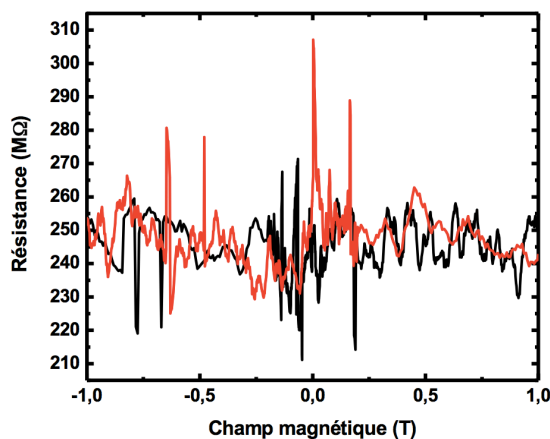


FIGURE II.75 – Exemple d’une courbe obtenue avec les vannes de spin utilisant le graphène CVD monocouche et l’alumine déposée par pulvérisation cathodique. Aucun signal n’est observé dans ce cas. Ceci nous a mené à développer des barrières h-BN.

Il s’est révélé très difficile d’obtenir un signal de spin malgré les nombreux échantillons mesurés. On pense que le problème vient ici de l’alumine déposée par pulvérisation cathodique. On dépose la barrière par cette technique de dépôt pour obtenir une couche continue et suffisamment fine pour avoir un signal de spin mais on sait par ailleurs que le dépôt d’alumine endommage fortement une monocouche. Ceci n’était pas un problème dans le cas du graphène épitaxié car elle était déposée

sur un empilement de dix couches de graphène découplées plus résistantes que la monocouche [69]. Dans le cas de la monocouche, le dépôt d'alumine endommage la couche et crée de nombreux défauts qui dépolarisent le courant en spin. Ainsi, il apparaît très difficile de mesurer un signal dans ces conditions.

## 7.4 Nouvelle barrière : le nitrure de bore BN

Il semble ainsi nécessaire de changer de barrière tunnel et nous avons choisi d'utiliser le nitrure de bore BN hexagonal à la place de l'alumine.

### 7.4.1 Le nitrure de bore

Le nitrure de bore BN est un composé qui existe sous deux variétés principales : le BN hexagonal, noté h-BN et le BN cubique, noté c-BN. Ces deux variétés ressemblent respectivement fortement aux formes sous lesquelles on peut retrouver le carbone : le graphite et le diamant. Le bore et l'azote sont les deux éléments du tableau périodique entourant le carbone. Les phases de BN sont par conséquent isoélectroniques de celles du carbone, ce qui explique les grandes similitudes existantes entre le nitrure de bore et le carbone.

Ainsi, le nitrure de bore hexagonal (h-BN) est aussi appelé "graphite blanc", car sa structure cristallographique est quasiment identique à celle du graphite, avec des paramètres de mailles très proches. Le nitrure de bore cubique, quant à lui, a aussi la même structure cristallographique que le diamant, de type "ZnS blende", et est considéré comme le deuxième matériau le plus dur après le diamant.

La communauté du graphène, alors à la recherche d'un autre substrat que le  $SiO_2$ , a commencé à s'intéresser au nitrure de bore en 2010 [77]. En effet, les propriétés mesurées du graphène sur  $SiO_2$  sont bien inférieures aux propriétés intrinsèques attendues, et la nette amélioration de ces propriétés sur graphène suspendu [78] [79] suggère que le substrat limite ici les performances du graphène. Sur  $SiO_2$ , il a été montré que la mobilité des porteurs dans le graphène est limitée par la diffusion sur les impuretés et les états de surfaces piégés [80] [81] [82] [83], par la rugosité de la surface et par les phonons optiques de surface.

Le h-BN se présente alors comme un candidat attrayant : sa structure cristallographie est quasi-identique à celle du graphite, avec des paramètres de maille très proches (seulement 1.7% de désaccord de maille). Sa surface est relativement inerte avec théoriquement aucune liaison pendante ni charges piégées et par ailleurs ses modes de phonons optiques de surface ont une énergie deux fois supérieures aux modes similaires du  $SiO_2$  suggérant qu'ils seront plus difficile à activer. Enfin, les énergies différentes des atomes de bore et d'azote mènent à un gap de 5,97 eV [84], le h-BN est donc isolant.



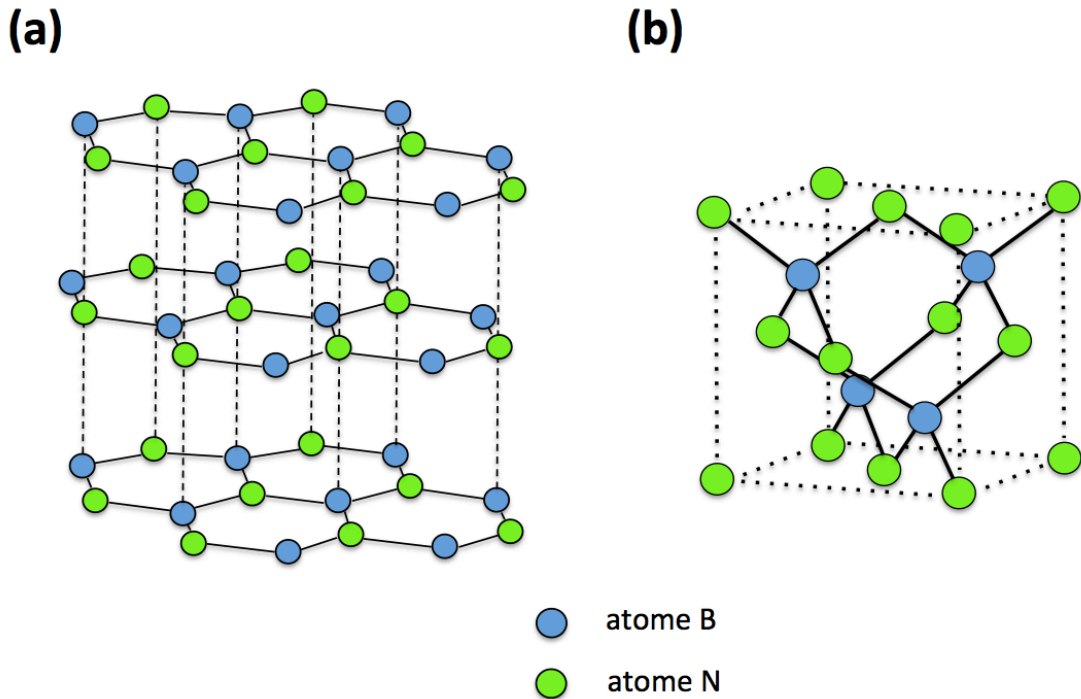


FIGURE II.76 – a) Structure cristallographique du nitrure de bore hexagonal. On reconnaît la structure lamellaire du graphite où les liaisons sont covalentes dans le plan, et les plans entre eux sont liés par liaisons de Van der Waals. L'hybridation des atomes est ici  $sp^2$ . b) Structure cristallographique du nitrure de bore cubique. Chaque atome de bore est relié à 4 atomes d'azote et vice versa. L'hybridation des atomes est dans ce cas  $sp^3$ .

Il a donc paru très naturel de s'y intéresser en tant que substrat qui perturberait le graphène un minimum.

La première étude du graphène sur substrat de h-BN a été réalisée par Dean et al. en 2010 [77]. Elle montre notamment que la rugosité du graphène sur h-BN est indiscernable de la rugosité sur h-BN tout seul, et est approximativement 3 fois plus faible que la rugosité sur  $SiO_2$ . Ils en concluent que le graphène se conforme à la surface de h-BN. En 2011, l'équipe de Crommie a montré par une étude STM que le graphène sur h-BN y est plus plat et que la répartition de charges locales est bien plus homogène [85]. Une autre étude en 2011 rejoint ces deux études et montre par une étude AFM que la surface d'un substrat de BN est bien moins rugueuse que celle de  $SiO_2$  [86]. La figure II.77 illustre ces trois résultats.

Le h-BN ayant une structure lamellaire comme le graphite, il est possible de l'obtenir par exfoliation.

L'idée serait ici non pas d'utiliser le h-BN comme substrat, mais comme bar-

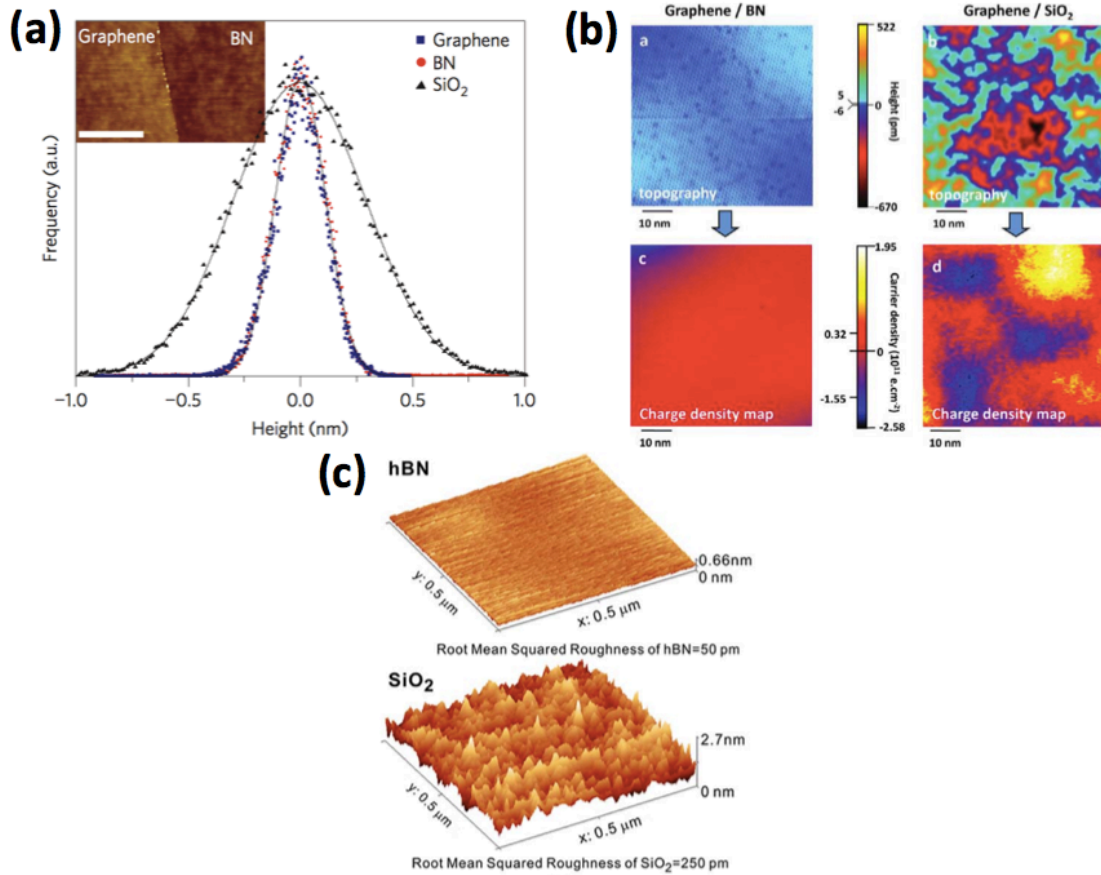


FIGURE II.77 – a) Histogramme de la distribution de hauteur mesurée par AFM sur  $SiO_2$  (triangles noirs), h-BN (disques rouges), et graphène sur h-BN (carrés bleus). Les courbes continues sont des fits des distribution. En insert, AFM haute résolution montrant une comparaison entre graphène et h-BN. La barre d'échelle correspond à 500nm. Figure tirée de [77] b) Images STM de topographie et de densité d'états qui comparent le graphène sur h-BN au graphène sur  $SiO_2$ . Le h-BN présente un comportement bien plus homogène, à la fois en topographie qu'en densité de charges. Figure tirée de [85] c) Images AFM d'une surface de h-BN et de  $SiO_2$ . Figure tirée de [86]. On voit que la rugosité du substrat de h-BN est bien moindre.

rière tunnel. La groupe de Novoselov a dès 2012 essayé de déterminer son potentiel en tant que barrière tunnel [87] et a révélé que le courant tunnel dépend exponentiellement du nombre de couches de h-BN, jusqu'à une monocouche. Des scans effectués par AFM à pointe conductrice (ou CT-AFM pour Conductive Tip Atomic Force Microscopy) montrent que le courant tunnel est très uniforme à travers

les différentes épaisseurs de h-BN, faisant de celui-ci un candidat prometteur pour jouer le rôle de diélectrique dans un transistor à effet de champ. La figure II.78 montre les mesures AFM et CT-AFM.

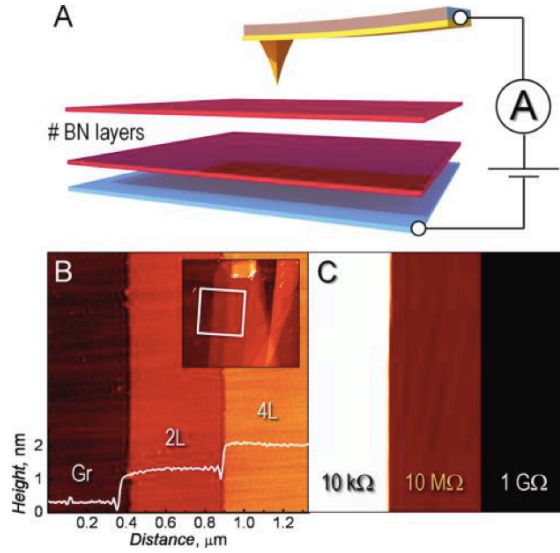


FIGURE II.78 – A. Schéma du dispositif. La couche bleue située sous les couches de BN est ici du graphène. B. Image AFM de trois différentes épaisseurs de BN sur graphène. C. Image CT-AFM de cette même zone. Figure tirée de [87]

Toutes ces études ont été réalisées avec du h-BN exfolié. Depuis, parallèlement au développement de la croissance de graphène par CVD, la croissance de h-BN par CVD a fait son apparition dans certains laboratoires, notamment dans celui de l'université de Cambridge avec laquelle nous collaborons.

#### 7.4.2 Fabrication

Nous avons ainsi utilisé du h-BN dont la croissance sur cuivre a été réalisée par CVD à l'université de Cambridge. La figure II.79 montre une feuille de BN sur cuivre telle qu'on la reçoit. Son apparence rappelle celle d'une feuille de graphène sur cuivre. On utilise d'ailleurs le même procédé pour la transférer sur le substrat de notre choix.



FIGURE II.79 – Photo d’une couche de BN sur feuille de cuivre telle qu’elle nous est envoyée par l’université de Cambridge.

Les étapes suivies pour fabriquer l’échantillon sont les suivantes :

1. Transfert d’une couche de graphène dont la croissance a été faite par CVD
2. Définition des marques d’alignement
3. Détourage grossier du graphène
4. Détourage fin du graphène
5. **Transfert d’une feuille de h-BN**
6. Définition des électrodes
7. Définition des amenées de courant

Il s’agit des mêmes étapes que précédemment avec l’étape de transfert de la couche de h-BN qui remplace le dépôt de la barrière tunnel d’alumine.

### 7.4.3 Mesures

Les mesures ont été réalisées avec le même dispositif expérimental que précédemment. La figure II.80 montre une courbe obtenue sur l’un des dispositifs ayant une distance interélectrodes de 400 nm. La magnétorésistance y est de 7%.

Un ensemble de dispositifs a été caractérisé à 1.4 K, les données sont résumées dans le tableau de la figure II.81.

A partir de ces résultats, on peut faire une première analyse des propriétés du graphène CVD et notamment s’intéresser à sa longueur de diffusion de spin. On sait que la magnétorésistance peut s’exprimer selon la formule II.17, en suivant le modèle utilisé déjà pour le graphène épitaxié dans la partie 6 de ce chapitre :

$$MR = \frac{\gamma^2}{1 - \gamma^2} \frac{2}{2\cosh(\frac{L}{l_{sf}}) + (\frac{R_b}{R_{ch}} + \frac{R_{ch}^s}{R_b})\sinh(\frac{L}{l_{sf}})} \quad (\text{II.17})$$

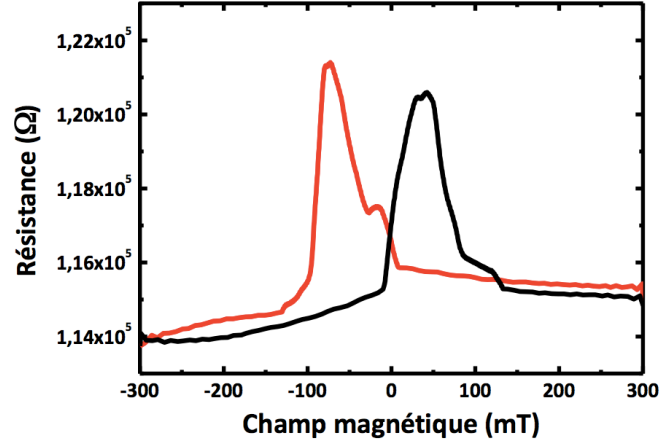


FIGURE II.80 – Résistance en fonction du champ magnétique à 1.4K.

Dispositif	BN-A	BN-B	BN-C	BN-D	BN-E	BN-F	BN-G	BN-H	BN-I	BN-J
Distance inter-électrodes	400 nm	400 nm	400 nm	800 nm	800 nm	800 nm	1.6 $\mu$ m	1.6 $\mu$ m	1.6 $\mu$ m	1.6 $\mu$ m
Résistance du dispositif	114 k $\Omega$	17.8 k $\Omega$	2.47 M $\Omega$	1.74 M $\Omega$	7.86 M $\Omega$	36.7 k $\Omega$	38 k $\Omega$	22.5 k $\Omega$	5.6 M $\Omega$	5 k $\Omega$
Signal de spin mesuré	7 k $\Omega$	250 $\Omega$	110 k $\Omega$	100 k $\Omega$	195 k $\Omega$	500 $\Omega$	2 k $\Omega$	1.5 k $\Omega$	50 k $\Omega$	30 $\Omega$
Magnéto-résistance	7 %	1.1 %	4.5 %	5.8 %	2.5 %	1.3 %	6.6 %	6.6 %	0.7 %	0.6 %

FIGURE II.81 – Tableau résumant les résultats obtenus à 1.4K sur des vannes de spin latérales utilisant une barrière tunnel de h-BN.

où  $L$  est la distance inter-électrodes,  $l_{sf}$  est la longueur de diffusion de spin et  $R_b$  est la résistance de la barrière et  $R_{ch}^s$  est la résistance de spin du canal de graphène.  $R_{ch}^s$  vaut  $\frac{R^{2D}l_{sf}}{W}$  où  $R^{2D}$  est la résistance 2D du graphène (en Ohm) et  $W$  est la largeur du canal de graphène.

Dans ce modèle, seuls les paramètres  $l_{sf}$  et  $\gamma$  sont inconnus. La figure II.82 présente un fit avec ce modèle pour les distances inter-électrodes 400 nm (en rose) et 1.6  $\mu$ m (en bleu). On retrouve les courbes en cloche présentées dans la partie 2.2 de ce chapitre. On peut voir qu'avec certains dispositifs, la résistance de barrière

est très proche de l'optimum de résistance pour une injection et une détection optimale. Cela montre que le h-BN est une barrière tunnel particulièrement adaptée pour le graphène. Cet fit est réalisé avec une valeur de longueur de diffusion de spin dans le graphène de  $80\mu m$  et une asymétrie en spin de l'interface  $\gamma = 0.255$ . Néanmoins, il est préférable de rester prudent sur ces valeurs, qui ne prennent pas en compte les incertitudes. Par exemple, il faudrait essayer de mesurer la valeur de  $\gamma$  dans un autre type de jonction pour vérifier sa valeur. Par conséquent, on peut se dire dans un premier temps que la longueur de diffusion de spin dans le graphène se situe entre 40 et  $80\mu m$ , ce qui reste une valeur élevée ! Nous avons montré sur des multicouches de graphène épitaxié que la valeur de diffusion de spin était pouvait dépasser  $100\mu m$ , nous avons ici montré que même dans la monocouche de graphène, la valeur de  $l_{sf}$  reste élevée.

Vu la gamme de valeurs trouvée pour  $l_{sf}$ , on peut raisonnablement se placer dans la limite où  $R_b \gg R_{ch}^s$  et  $l_{sf} \gg L$ . On a alors :

$$MR = \frac{\gamma^2}{1 - \gamma^2} \frac{1}{1 + \frac{L}{2l_{sf}} \frac{R_b}{R_{ch}^s}}$$

Dans le cadre de ce modèle simplifié, il est désormais possible de modéliser tous les dispositifs non court-circuités par la même courbe, comme on peut le voir sur la figure II.83. Là encore, le fit a été réalisé avec les valeurs  $l_{sf} = 80\mu m$  et  $\gamma = 0.255$ , mais nous restons prudents en proposant une gamme de longueur de diffusion de spin dans le graphène CVD entre 40 et  $80\mu m$ .

En conclusion, le h-BN est une barrière tunnel prometteuse pour les vannes de spin latérales dans le graphène. Grâce au modèle de transport de spin déjà utilisé avec le graphène épitaxié, nous avons pu extraire une longueur de diffusion de spin du graphène CVD dans la gamme de  $40 - 80\mu m$ .

#### 7.4.4 Résumé et perspectives

Nous avons dans un premier temps montré le potentiel du graphène épitaxié comme plateforme pour transporter une information de spin. Dans un second temps, l'objectif est de réussir à manipuler celle-ci. Le graphène étant un matériau 2D, on peut penser manipuler les spins par effet de proximité. La monocouche de graphène semble ici être le meilleur choix car il est difficile de quantifier l'atténuation d'une influence (par exemple celle d'une grille) perpendiculairement aux couches. On a donc choisi de travailler avec du graphène monocouche dont la croissance est réalisée par CVD. On a alors fait face au problème de dégradation de la monocouche par le dépôt de la barrière tunnel qui empêche d'avoir un signal de spin. Pour palier à ce problème, on a remplacé la barrière tunnel d'alumine par une couche de nitrure de bore et nous avons abouti à de forts signaux de spin dont

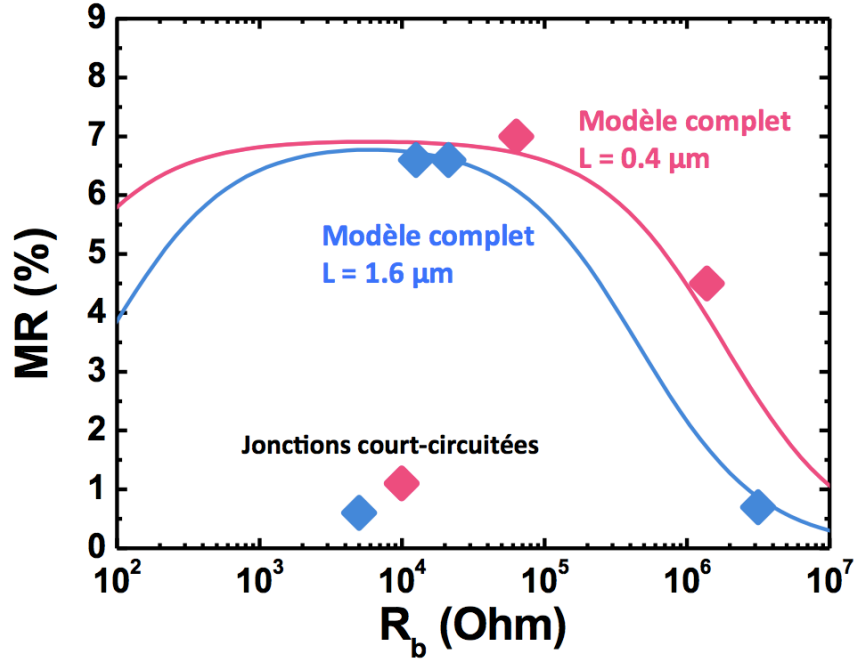


FIGURE II.82 – Magnétorésistance en fonction de la résistance de la barrière. On voit que notre modèle permet d’expliquer nos résultats.

on peut extraire une longueur de diffusion de spin dans la gamme  $40 - 80 \mu m$ . Il est donc possible de transporter une information de spin à travers le graphène CVD, et il est désormais possible de travailler sur la manipulation de cette information de spin.

En perspective, le challenge réside désormais dans la manipulation des spins dans le graphène. Par exemple, on pourrait imaginer réaliser cela par voie extrinsèque en déposant un isolant magnétique (tel que l’EuS) sur le graphène pour contrôler les propriétés de transport de spin par effet de proximité.

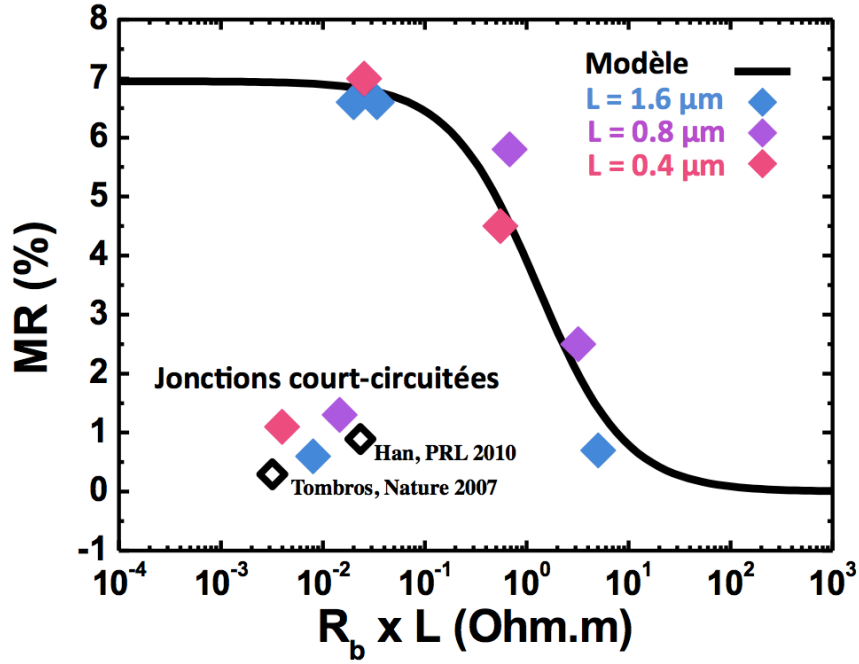


FIGURE II.83 – Magnéto-résistance en fonction de la résistance de la barrière multipliée par la distance interélectrodes. Nos résultats suivent bien le modèle proposé par Jaffres et al. [71] avec une longueur de diffusion de spin dans la gamme  $l_{sf} = 40 - 80 \mu m$ . Les résultats que l'on peut trouver dans [5] et [54] sont au niveau de nos jonctions court-circuitées, ce qui est cohérent avec l'idée que leurs barrières tunnel sont non continues.





## CHAPITRE III

---

### De nouvelles électrodes ferromagnétiques résistantes à l'oxydation grâce au graphène

---

L'ALD (ALD pour Atomic Layer Deposition) est une technique de déposition qui permet de déposer des films extrêmement fins d'épaisseur uniforme, peu rugueux, continus, sans pinholes, conformes à la surface, avec un contrôle au niveau atomique. Aujourd'hui, au vu de ses performances, on comprend que l'ALD soit présente dans de nombreuses applications. Cette technique a été originalement introduite par Suntola pour la croissance de sulfure de zinc, utilisés dans les écrans plats électroluminescents [88]. Depuis, l'utilisation de l'ALD s'est répandue à de nombreux autres domaines : on retrouve des couches déposées par ALD dans les mémoires DRAM, dans les OLED et même dans des applications médicales. De plus, Intel a introduit l'ALD dans ses procédés de fabrication de microprocesseurs depuis le noeud 45 nm et en a particulièrement tiré profit pour ses transistors 3D Trigate.

Néanmoins, le domaine de la spintronique n'a quant à lui pas encore pu vraiment profiter des avantages de l'ALD. Le problème vient du fait que l'ALD est un procédé oxydatif et que dans la plupart des dispositifs de spintronique, on retrouve des matériaux ferromagnétiques, dont les propriétés sont altérées lorsqu'ils sont oxydés.

Effectuer de l'ALD directement sur des sources de spin métalliques (usuellement du Ni, Co, Fe ou un alliage de ceux-ci) semble donc impossible si l'on ne veut pas perdre les performances des dispositifs. Ceci pose la problématique d'une source de spin résistante à l'oxydation. L'idée développée et réalisée pendant ma thèse est de recouvrir l'électrode ferromagnétique par du graphène pour protéger celle-ci de l'oxydation. Il s'agit alors de vérifier que le graphène passive bien le métal ferromagnétique et que celui-ci recouvert de graphène reste bien ferromagnétique, c'est à dire que les électrons conservent une polarisation en spin à la sortie de l'électrode. Dans ce chapitre, on va voir que le graphène est capable de protéger

une électrode ferromagnétique de l'oxydation et qu'il est possible de développer l'ALD sur ces mêmes électrodes passivées au graphène.

## 1 Protection d'électrodes ferromagnétiques par du graphène

Toute cette étude est faite avec du nickel. Ce métal ferromagnétique s'oxyde immédiatement au contact de l'air ou de l'eau. Dans cette partie, on montre qu'il est possible de protéger le nickel de l'oxydation en faisant croître du graphène dessus.

### 1.1 Fabrication de l'électrode de Ni recouverte de graphène

Les électrodes de nickel sont définies par lithographie électronique et déposées par évaporation et lift-off sur un substrat  $SiO_2/Si$ . Pour les recouvrir de graphène, on pourrait imaginer transférer du graphène CVD ou déposer le graphène par exfoliation. Cependant, dans les deux cas, on déposerait du graphène sur du nickel oxydé et on aurait alors une électrode mal définie  $Ni/NiO_x/Graphene$ . Ce problème a été rencontré par certaines équipes [52] [89]. Dans notre cas, suite à la définition des électrodes de Ni, on procède à une croissance directe du graphène par CVD sur Ni. La figure III.1 montre les deux étapes de la fabrication d'une électrode de Ni protégée par du graphène. On s'intéresse ici dans un premier temps à la croissance de multicouches (2-5 couches), le cas de la monocouche est traité plus loin.

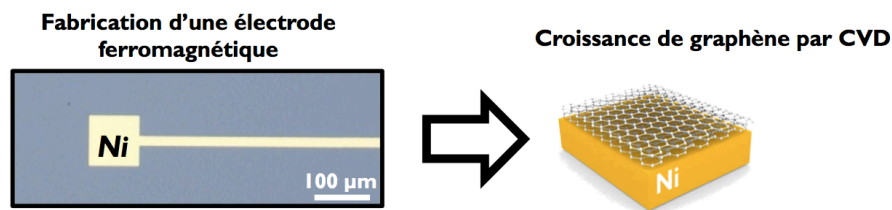


FIGURE III.1 – Image montrant les deux étapes de la conception d'une électrode passivée au graphène. A gauche, photo de l'électrode de Ni définie par lithographie électronique et déposée par évaporation. A droite, schéma de l'électrode de Ni recouverte de graphène.

## 1.2 Protection contre l'oxydation

Pour vérifier que le graphène protège effectivement le Ni, nous avons procédé à une étude XPS (XPS pour X-ray Photoelectron Spectroscopy). La spectroscopie par rayons X est une technique qui permet de connaître l'état de surface d'un matériau, c'est à dire l'élément, son état chimique (oxydé ou non), et son état électronique. Le principe est simple : on envoie un faisceau de photons X qui vont exciter les électrons de coeur de la surface et un détecteur va mesurer leur énergie cinétique. On a alors accès à leur énergie de liaison  $E_L$  grâce à la formule :

$$E_L = E_{\text{photon}} - E_{\text{cinétique}}$$

Le résultat se présente sous le tracé du nombre d'électrons détectés en fonction de leur énergie de liaison. On peut grâce à cette technique sonder les atomes de la surface suivant leur énergie de quelques Angstroms à quelques nm de profondeur. Ici, on se focalise sur des spectres sondant les toutes premières couches de Ni ( $E_{\text{cinétique}} = 150\text{eV}$ ).

Les spectres des électrons de coeur du niveau électronique  $Ni2p_{3/2}$  ont été réalisés in situ à plusieurs étapes de la croissance et sont présentés dans la figure III.2.

Le premier a lieu sur le Ni avant de chauffer l'échantillon. On peut voir les pics caractéristiques d'une surface de Ni oxydée, ce qui est tout à fait normal car celle-ci est passée à l'air avant d'être installée dans la chambre CVD. La première étape de croissance CVD du graphène consiste à chauffer l'échantillon sous atmosphère de dihydrogène jusqu'à 600°C. Tout au long de cette montée en température des spectres ont été réalisés et on se rend compte qu'à partir de 300°C, les pics caractéristiques de l'oxyde ont totalement disparu et seuls les pics attendus pour du nickel métallique pur [28] [31] à 852.6 eV ( $Ni_M$ ) et 853 eV ( $Ni_{Dis}$ ) sont présents. La surface de Ni est donc réduite lors de cette étape. La croissance de graphène, qui a lieu à 600°C se fait donc sur du nickel métallique pur. Après la croissance de graphène, l'échantillon est refroidi et sort à l'air pour pouvoir procéder aux prochaines étapes lithographiques. Un échantillon de référence a été gardé et un spectre XPS est refait 7 jours après. On observe toujours que les pics du Ni métallique ( $Ni_M$  et  $Ni_{Dis}$ ) sont dominants et on n'observe pas l'apparition de nouveaux pics. Ceci nous montre que la surface reste réduite même après exposition prolongée à l'air. On en conclut que non seulement le graphène protège le nickel contre l'oxydation, mais en plus, cette passivation est robuste. Le fait que l'intensité du dernier spectre soit moins importante que les précédents s'explique par la présence de graphène multicouche (2-5 couches) au dessus du nickel. On a donc bien réussi à obtenir une électrode ferromagnétique passivée par le graphène.

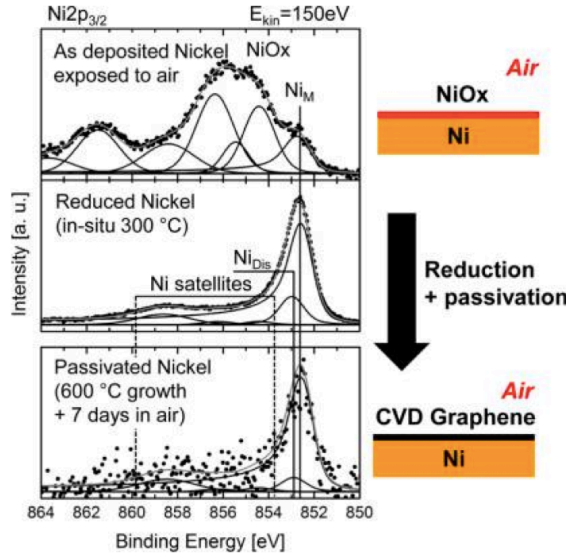


FIGURE III.2 – Spectres XPS de la surface de nickel à trois étapes de la croissance : avant la montée en température (in situ), pendant la montée en température à 300° (in situ), et après la croissance puis 7 jours à l'air. Le spectre du bas nous montre qu'après 7 jours d'exposition à l'air, la surface de Ni est toujours réduite.

## 2 Le graphène : un filtre à spin

### 2.1 Intégration de la nouvelle électrode dans une jonction tunnel verticale

On cherche alors à caractériser les propriétés de transport électronique et magnétique de cette nouvelle électrode Ni+Graphène. On peut notamment se demander si elle conserve une polarisation en spin. Afin de répondre à cette question, on l'intègre dans une jonction tunnel magnétique Ni+Graphène/ $Al_2O_3$ /Co. Le choix de l'empilement  $Al_2O_3$ /Co vient du fait qu'on maîtrise très bien cette sonde au laboratoire et qu'on l'a déjà utilisé sur du graphène dans les dispositifs latéraux. Pour cela, on recouvre les électrodes de résine et on y ouvre un carré de  $1\mu m$  par  $1\mu m$  par lithographie électronique. On dépose alors par pulvérisation cathodique l'empilement suivant :  $Al_2O_3$ (1nm)/Co(15nm)/Au. En particulier, la couche d'alumine est déposée en deux étapes. On dépose tout d'abord 6Å d'aluminium puis on l'oxyde dans une atmosphère de 50 Torr d'oxygène. Le dépôt de cette barrière tunnel est déjà décrit dans la partie "dispositifs latéraux" de ma thèse [69] [70]. Une image du dispositif final est présentée en figure III.3.

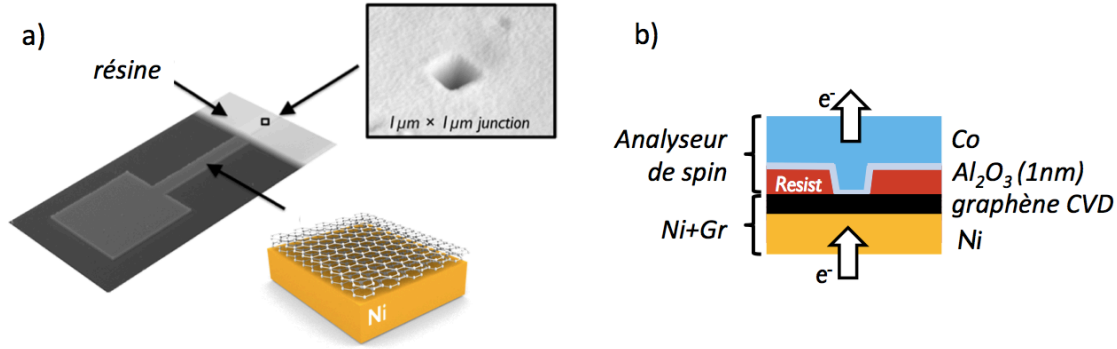


FIGURE III.3 – a) Image du dispositif réalisée au profilomètre optique. Les jonctions  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  sont ouvertes par lithographie électronique dans de la résine qui recouvre une électrode de Ni recouverte de graphène. b) Schéma transverse de la jonction obtenue.

## 2.2 Caractérisation électrique

La figure III.4 montre les propriétés électriques de la jonction tunnel à 1.4K.

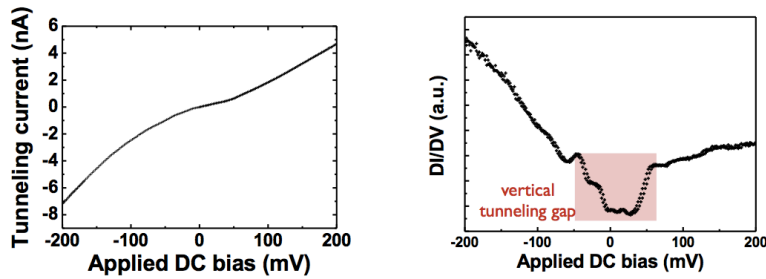


FIGURE III.4 – a) Courant tunnel en fonction de la tension appliquée sur la jonction. b) Dérivée de l'intensité par rapport à la tension en fonction de la tension appliquée. On voit un gap autour de 0 mV. Ce gap provient du désaccord des vecteurs d'ondes des électrons qui tunnelent qui ont un  $k$  vertical et des électrons dans le graphène qui ont un  $k$  dans le plan. Les courbes  $dI/dV$  ont été réalisées grâce à un lock-in AC+DC.

La résistance x surface trouvée est dans la gamme du  $M\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ , ce qui est en accord avec ce qu'on a trouvé avec les dispositifs latéraux. On observe sur la courbe  $dI/dV$  en fonction de la tension appliquée un gap de l'ordre de l'ordre de 120 meV à l'énergie de Fermi  $E_F$ . Ce gap représente une signature caractéristique des électrons qui tunnelent vers le graphène. Ce phénomène a déjà été précédemment observé dans des études STM sur du graphène sur SiC [90], SiO<sub>2</sub> [91], BN [85] et Pt [92] et a été décrit par des calculs *ab initio* [93].

Ce gap vient d'un désaccord de vecteurs d'onde. En effet, le courant dans le graphène est porté par des électrons ayant un vecteur d'onde dans le plan  $k_{\parallel}$  tandis que la densité de probabilité de passage à travers la barrière d'alumine est maximum pour les électrons ayant  $k_{\perp}$  maximum ( $k_{\parallel} = 0$ ) et chute exponentiellement si on augmente  $k_{\parallel}$ . Ceci est schématisé dans la figure III.5.

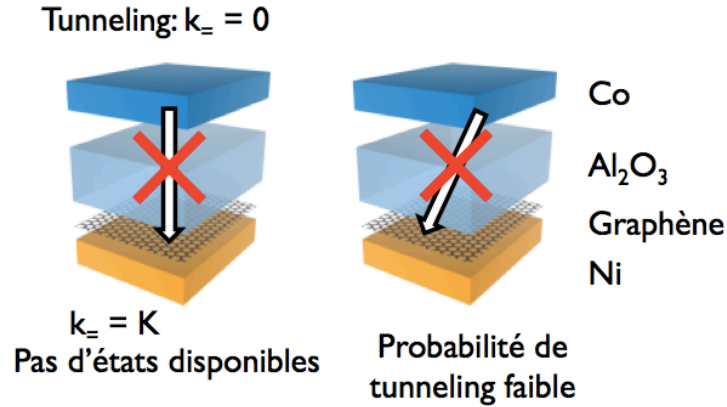


FIGURE III.5 – Schéma illustrant le désaccord de vecteurs d'ondes. À gauche, les électrons peuvent franchir la barrière par effet tunnel, mais ne trouvent pas d'états disponibles dans le graphène. À droite, les électrons avec un vecteur d'onde ayant une composante dans le plan trouveraient des états disponibles dans le graphène mais ont une faible probabilité de franchir la barrière par effet tunnel. Il en résulte un gap apparent dans la dérivée du courant par rapport à la tension.

Par ailleurs, 60 meV est l'énergie attribuée au mode de phonon acoustique hors du plan [90] [91] [85] [92] [93]. Ainsi, lorsque cette énergie est atteinte, grâce à un échange de phonons, un électron peut passer d'un vecteur d'onde perpendiculaire à un vecteur d'onde dans le plan. De nouveaux canaux tunnels inélastiques sont activés et on observe une augmentation franche du courant dès que la tension appliquée dépasse 60mV.

## 2.3 Caractérisation magnétique

Ces mesures électriques, en plus des mesures XPS montrent qu'on a une structure bien définie qu'on peut maintenant caractériser en spin pour répondre à la question suivante : est-ce que l'ajout de couches de graphène à l'interface  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  préserve une polarisation en spin des électrons de l'électrode ?

### 2.3.1 Signal de spin de la jonction

Pour répondre à cette question, on mesure la résistance du dispositif en fonction du champ magnétique appliqué dans le plan du graphène. La figure III.6 présente les résultats obtenus à 1.4K.

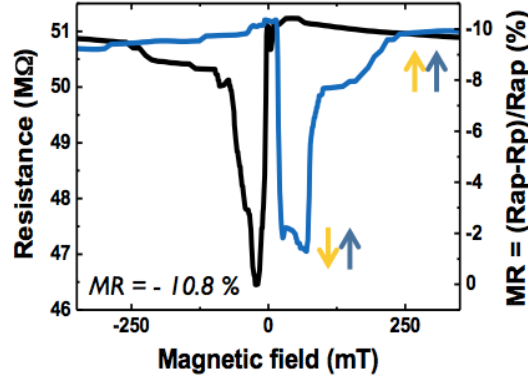


FIGURE III.6 – Résistance de la jonction en fonction du champ magnétique appliqué à 1.4K. Le signal de spin observé démontre que l'électrode Ni+Graphène peut être utilisée comme source de spin.

On peut tirer de ces courbes plusieurs conclusions. Tout d'abord, on voit qu'on observe un signal en spin, c'est à dire qu'on a une dépendance de la résistance en fonction du champ magnétique. Ceci est une excellente nouvelle ! Cela signifie que la nouvelle électrode Ni+Graphène est une source de spin. L'objectif initial qui consistait à identifier une source de spin résistante à l'oxydation est donc atteint.

Regardons à présent ce qui se passe de manière plus quantitative, et notamment commentons le signe de la magnéto-résistance. La magnéto-résistance observée est négative. En effet, sur la courbe présentée en figure III.6, on mesure une magnéto-résistance  $MR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_{AP}} = -10,8\%$ . On a observé de nombreuses fois des magnéto-résistances négatives similaires (entre -5% et -10%) sur des dispositifs issus de runs différents. Ceci est surprenant car comme le schématise la figure III.7, le signe de la magnéto-résistance dans une structure  $Ni/Al_2O_3/Co$  est positif.

On a :

$$MR = \frac{2P_{top}P_{bot}}{1 + P_{top}P_{bot}}$$

où  $P_{top}$  et  $P_{bot}$  sont respectivement les polarisations de l'électrode supérieure et de l'électrode inférieure. On sait que la polarisation en spin des interfaces  $Co/Al_2O_3$  et  $Ni/Al_2O_3$  est positive [94] [95], et par conséquent la magnéto-résistance de la structure  $Ni/Al_2O_3/Co$  est positive aussi. Ici, la seule différence avec une telle



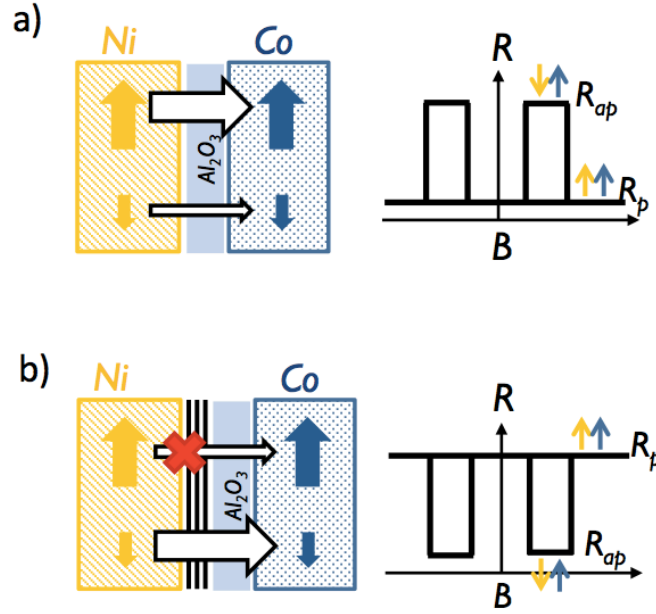


FIGURE III.7 – a) Cas "usuel". Dans la jonction  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ , la magnétorésistance mesurée est toujours positive. b) Notre cas. On a ici inséré des couches de graphène entre le Ni et l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dans ce cas, la magnétorésistance que l'on mesure est négative.

structure est l'insertion de couches de graphène entre le nickel et l'alumine et cela semble suffire à inverser la polarisation en spin de l'interface  $\text{Ni} + \text{G}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En effet, si on prend  $P_{top} = +32\%$  pour l'interface  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ce qui correspond à la valeur maximum que l'on a pu mesurer au laboratoire sur des dispositifs différents [46] [96] [73] alors on obtient  $P_{bot} = -16\%$  pour l'interface  $\text{Ni} + \text{G}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ce qui constitue une sous-estimation de la valeur car on a pris une valeur maximum pour  $P_{top}$ .

Le signe de la polarisation en spin de l'interface  $\text{Ni} + \text{G}/\text{Al}_2\text{O}_3$  est négatif. Cela montre que les couches de graphène, en plus de passiver le nickel, constituent un filtre à spin et induisent une inversion de la polarisation en spin. Comme expliquer ce phénomène ?

### 2.3.2 Interprétation de la magnétorésistance négative

On considère ici une interprétation possible de ce phénomène s'intéressant aux surfaces de Fermi du Ni et du graphène, comme proposé dans la référence [97]. Celles-ci sont illustrées sur la figure III.8. On sait que dans le graphène, les électrons occupent des états autour des points K et K'. Or, on peut se rendre compte sur les

surfaces de Fermi du nickel qu'aux point K et K', le nickel ne présente des états que pour les spin minoritaires. Ainsi, en configuration parallèle, les spins majoritaires du nickel se trouvent bloqués par le graphène, et la densité de probabilité de tunnelling des spins minoritaires du Ni vers le Co est faible, car il y a peu d'états dans le Co pour les accueillir. En configuration anti-parallèle, les spins minoritaires du Ni peuvent traverser le graphène et leur densité de probabilité de tunnelling est grande parce qu'il existe de nombreux états disponibles pour les accueillir dans le cobalt. On a donc un canal de conduction plus grand dans la configuration anti-parallèle et la résistance observée est ainsi plus faible.

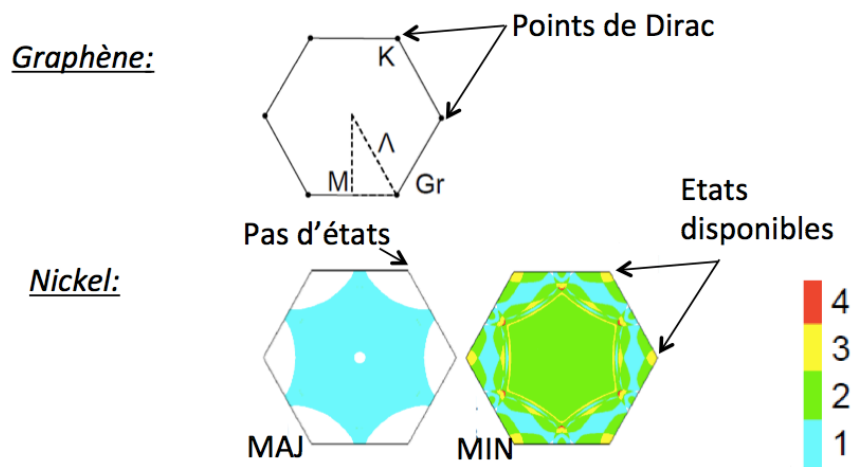


FIGURE III.8 – Surfaces de Fermi du graphène, des spins majoritaires du Ni et des spins minoritaires du Ni. Les couleurs reflètent la densité d'états disponibles.

Ce même phénomène de filtrage à l'interface Ni/Graphène a aussi été déduit de calculs ab-initio plus récents [98]. Bien que les calculs ab-initio semblent donner des résultats allant dans la même direction, les interprétations physiques diffèrent d'un papier à l'autre. La réalité est sans doute plus compliquée suivant que le tunneling a lieu par  $\Gamma$  ou  $K$ , comme abordé dans la référence [99]. Nous nous sommes aussi posé la question de la contribution de l'interface décrite dans [100]. Comme on le verra par la suite, il semble que l'effet augmente avec le nombre de couches, ce qui laisse à penser que la contribution du filtrage de spin est plus importante que celle de l'interface.

Nous avons montré que le graphène pouvait empêcher l'oxydation d'une électrode ferromagnétique de Ni et que l'ensemble "Ni+graphène" restait une source de spin, qui comporte un effet de filtrage de spin intéressant.

## 3 Dépôt de barrières par ALD

Maintenant que nous avons à notre disposition une source de spin résistante à l'oxydation, nous pouvons envisager l'ALD comme nouvelle technique pour déposer la barrière tunnel.

### 3.1 Principe et avantages de l'ALD

L'ALD implique trois acteurs : deux précurseurs gazeux ( $a$  et  $b$ ) et un substrat solide. Le principe d'un dépôt par ALD est le suivant :

1. Une monocouche du gaz précurseur gazeux  $a$  (de type halogénure ou composé organométallique) est chimisorbée à la surface du substrat.
2. On introduit un gaz inerte de purge, souvent de l'argon ou de l'azote, qui sert à évacuer les molécules de précurseurs en excès dans l'atmosphère.
3. On introduit après dans la chambre le précurseur  $b$  (soit une source d'oxygène comme l'eau ou l'ozone ou d'azote comme l'ammoniac). Celui-ci réagit avec le précurseur  $a$  à la surface du substrat pour former la couche fine voulue.
4. Ensuite, on réalise à nouveau une purge pour éliminer les molécules de précurseurs  $b$  en excès ainsi que les sous-produits de la réaction entre les deux précurseurs.

L'ensemble de ces quatre étapes constituent un cycle, et on fait autant de cycles qu'on le souhaite jusqu'à l'épaisseur désirée. La figure III.9 schématise un cycle de croissance ALD.

En figure III.10, on peut voir les photos du bâti d'ALD utilisé par la suite.

L'ALD présente de nombreux avantages :

1. A cause du nombre limité de sites réactifs sur le substrat et de la gêne stérique entre les molécules adsorbées, chaque réaction ne peut déposer qu'un nombre fini de molécules sur la surface. Ainsi, à cause de la nature auto-limitante et séquentielle des cycles, l'ALD permet le contrôle au niveau atomique de l'épaisseur du film déposé. Idéalement, une couche atomique est déposée par cycle et le nombre de cycles est répété jusqu'à ce que l'épaisseur désirée soit atteinte.
2. Des films extrêmement fins d'épaisseur uniforme, peu rugueux, continus, sans pinholes résultent de cette technique
3. Ces films sont conformes à la surface, même si celle-ci présente de forts rapports d'aspects.
4. Cette technique est scalable et la déposition sur différents substrats en même temps est possible.

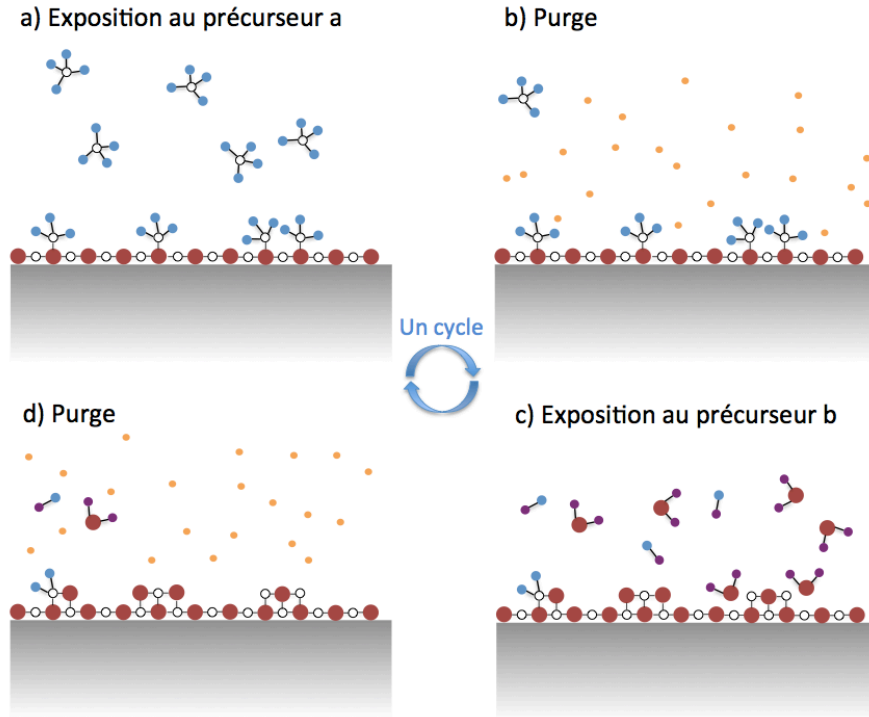


FIGURE III.9 – Schéma représentant les quatre étapes d'un cycle de croissance ALD.

## 3.2 Fabrication de la barrière tunnel

### 3.2.1 Conditions expérimentales

Le principe est simple : on construit les mêmes jonctions  $Ni + Gr/Al_2O_3/Co$  qu'auparavant mais au lieu de réaliser la barrière tunnel d'alumine par pulvérisation cathodique, celle-ci est à présent réalisée par ALD. Le substrat solide est ici le nickel recouvert de couches de graphène et les précurseurs sont le triméthylaluminium (TMA) et l'ozone. La croissance est faite à  $80^\circ C$  avec le système "Cambridge Nanotech Savannah" que l'on voit en figure III.10. Cette température est suffisamment élevée pour permettre aux précurseurs de réagir mais suffisamment faible pour ne pas endommager le graphène. L'ozone est injecté à une pression de 500 Torr, avec 20 s de purge et le TMA est injecté à une pression de 1 Torr avec 60 s de purge. Le taux de croissance mesuré est ici de  $1\text{\AA}/\text{cycle}$ . Trois épaisseurs d'alumine sont déposées :  $6\text{\AA}$ ,  $8\text{\AA}$  et  $10\text{\AA}$ .

La croissance d'un film diélectrique sur du carbone hybridé  $sp^2$  a longtemps été considéré comme difficile, à la fois à cause de la forte probabilité d'endommager le graphène lui-même, mais aussi à cause de la difficulté de mouiller le graphène

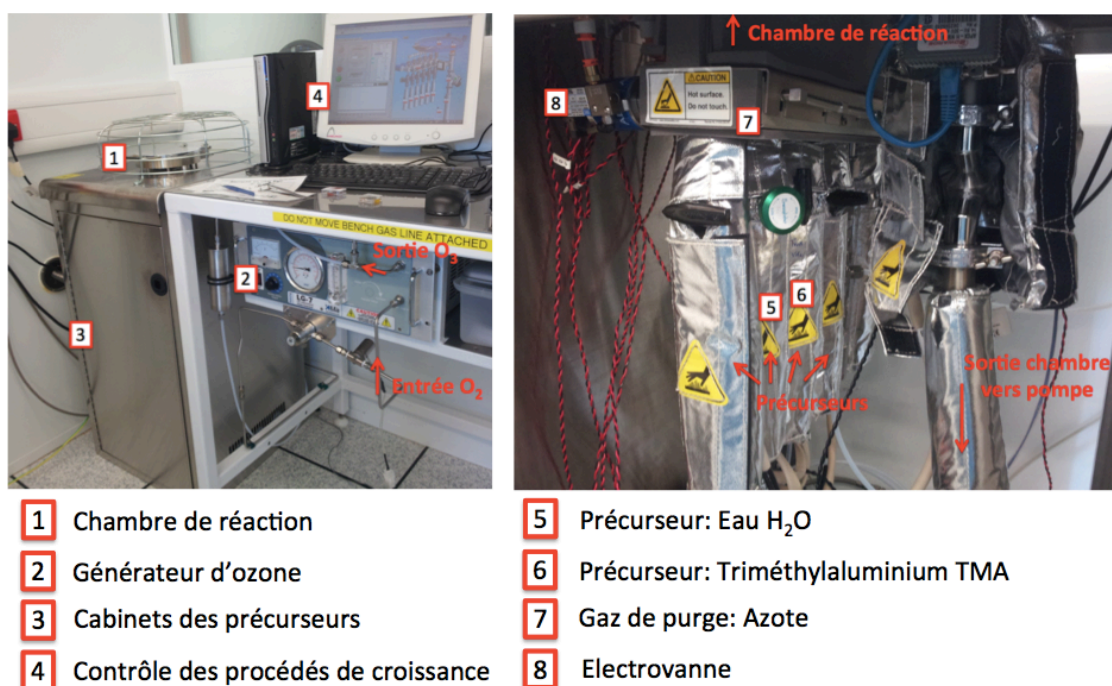


FIGURE III.10 – Photos montrant le bâti d'ALD.

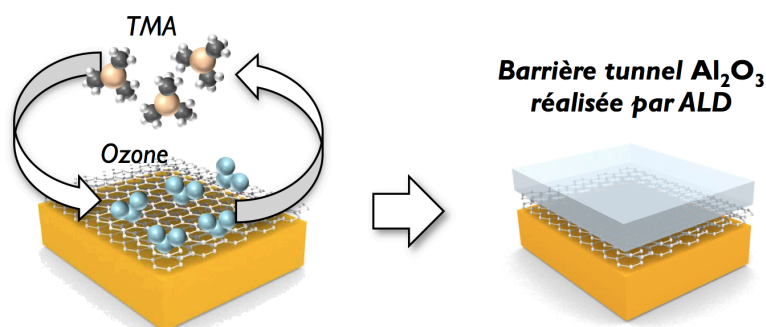


FIGURE III.11 – Les cycles successifs pendant lesquels on introduit dans la chambre de croissance du TLA puis de l'ozone mènent à la formation d'une barrière tunnel d'alumine.

de manière homogène. On peut se rappeler des tentatives souvent infructueuses de croissance de barrière tunnel continue par d'autres groupes sur le graphène évoquées au chapitre II. Cette dernière difficulté a été beaucoup étudiée pour des films déposés par évaporation et pour les dépositions ALD impliquant l'eau comme précurseur. En particulier, il a été montré que pour augmenter la mouillabilité de la couche de graphène, il fallait utiliser une couche d'accroche [101] [102] [103].

Le procédé développé pendant ma thèse utilise l’ozone comme précurseur et ne nécessite pas de couche d’accroche. On va tout d’abord regarder l’impact de ce procédé sur le graphène, puis nous verrons ses qualités de mouillabilité.

### 3.2.2 Impact du procédé ALD à base d’ozone sur le graphène

J’ai tout d’abord étudié l’impact du procédé ALD à base d’ozone sur le graphène. La spectroscopie Raman est une technique largement utilisée pour caractériser l’impact d’un procédé sur le graphène. Cette technique sonde les phonons du graphène, et les spectres résultants possèdent principalement 3 pics caractéristiques : le pic 2D à  $2700\text{cm}^{-1}$ , qui correspond à un mode de respiration de la maille, le pic G à  $1580\text{cm}^{-1}$ , qui correspond à un mode de cisaillement de la maille et un pic D à  $1350\text{cm}^{-1}$  dit "de défaut" qui n’apparaît qu’en présence de défauts comme par exemple des liaisons  $sp^3$  [104]. Le rapport des intensités des pics D et G nous renseigne sur la quantité de défauts. Après une croissance de graphène CVD réussie, on a typiquement  $I(D)/I(G) = 5\%$ . Dans notre étude, nous ne représentons ici que le pic G qui nous renseigne sur la présence de graphène et le pic D qui nous renseigne sur l’impact du procédé.

J’ai réalisé le spectre Raman des échantillons après la croissance ALD d’alumine sur du graphène à trois températures différentes :  $80^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$ . Ces spectres sont présentés dans la figure III.12.

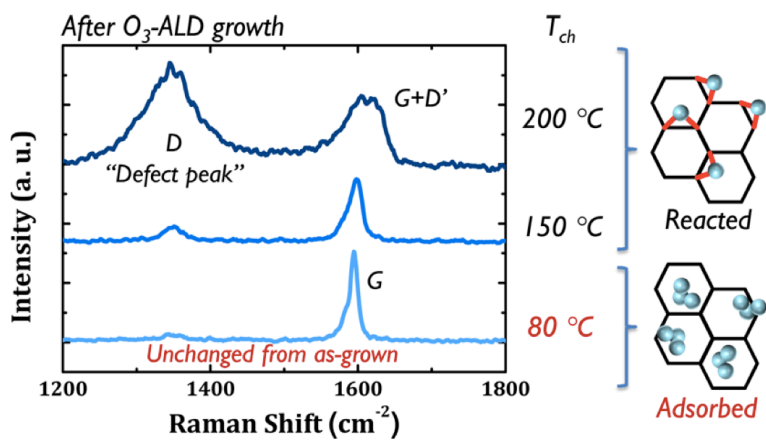


FIGURE III.12 – Spectres Raman d’échantillons de graphène ayant subi un dépôt d’alumine par ALD à trois températures différentes. On voit qu’à  $80^\circ\text{C}$ , le graphène n’est pas endommagé mais qu’à  $150$  et  $200^\circ\text{C}$ , il existe un pic D non négligeable.

On observe à  $200^\circ\text{C}$  un pic D ( $1350\text{cm}^{-1}$ ) conséquent, dépassant le pic G ( $1600\text{cm}^{-1}$ ), nous indiquant que le dépôt d’alumine par ALD a largement endommagé la structure  $sp^2$  du graphène. A cette température, l’ozone réagit clairement

avec le graphène, introduisant des défauts et formant des groupes fonctionnels comme des époxydes [105] [106]. Néanmoins, cette réaction semble avoir plus de mal à se faire à plus basse température. En effet, le spectre Raman après croissance d'alumine à 80°C est inchangé par rapport à celui réalisé avant croissance. L'ozone semble être inerte pour le graphène à 80°C. Ceci peut s'expliquer par le fait que la physisorption de l'ozone sur la surface a de toute façon lieu, mais la réaction entre les deux nécessite une énergie d'activation suffisamment importante et à 80°C, vu les temps d'exposition considérés, la réaction est bloquée cinétiquement [105] [106].

### 3.2.3 Des barrières continues jusqu'à 6Å

La faible mouillabilité de la structure  $sp^2$  du graphène fait qu'il est difficile de former au dessus une barrière tunnel ultra-fine, continue et sans pinhole. L'évaporation ne semble pas être possible [65], la pulvérisation cathodique permet de former des barrières tunnel d'alumine de très haute qualité jusqu'à 1nm [70], mais en deçà, on n'arrive pas à obtenir une barrière tunnel continue. Pour quantifier cela, je présente sur la figure III.13 les images AFM de deux échantillons sur lesquelles j'ai au préalable exfolié du graphène puis effectué le dépôt ultrafin de 0,6 nm d'alumine, l'un par pulvérisation cathodique et l'autre par ALD.

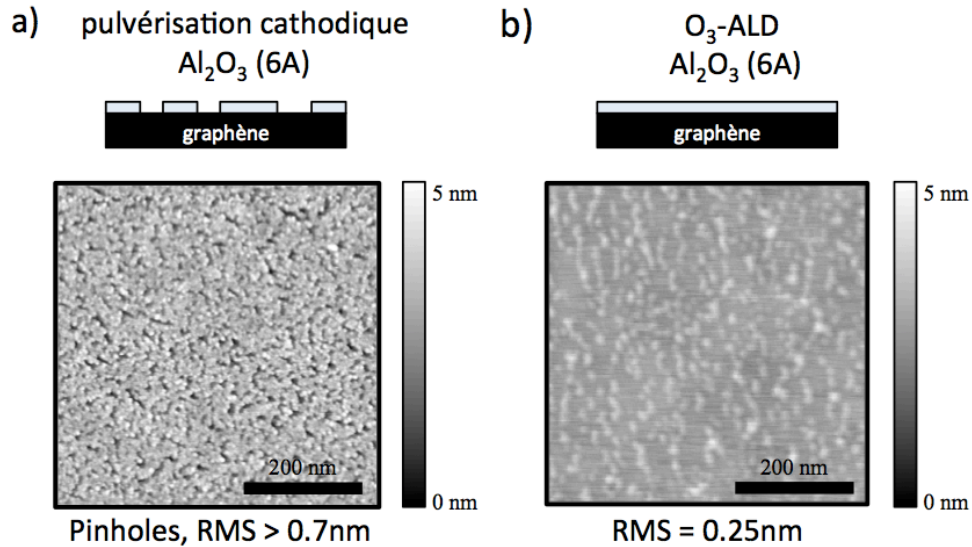


FIGURE III.13 – a) Image AFM d'une couche d'alumine de 6Å déposée sur du graphène par pulvérisation cathodique. b) Image AFM d'une couche d'alumine de 6Å déposée sur du graphène par ALD. La couche déposée par pulvérisation cathodique n'est pas continue et présente une rugosité plus élevée que la couche déposée par ALD. La couche réalisée par ALD apparaît quant à elle continue.



Dans le cas de la couche déposée par pulvérisation cathodique, la couche n'est pas continue et la rugosité est élevée ( $\text{RMS} > 0.7\text{nm}$ , valeur supérieure à l'épaisseur visée de la couche) comparée à la barrière ALD qui apparaît beaucoup plus homogène, sans pinholes observables, avec une rugosité de  $0.25\text{nm RMS}$ .

Comme on l'a vu dans le chapitre sur les dispositifs latéraux, la barrière tunnel et sa résistance jouent un rôle primordial dans l'obtention de signaux de spin. Les barrières tunnel d'alumine de  $1\text{nm}$  nous ont permis d'observer des signaux, mais nous avons pu voir que la fenêtre d'observation avait son maximum pour des résistances de barrière encore plus faibles. Ainsi, l'ALD apparaît comme une technique de dépôt adaptée aux besoins de la spintronique avec du graphène.

### 3.3 Caractérisation électrique

On fabrique les mêmes jonctions qu'auparavant en réalisant à présent la barrière tunnel par ALD. Comme précédemment, on caractérise électriquement les nouvelles jonctions. La figure III.14 montre les propriétés électriques de la jonction tunnel à  $1.4\text{K}$ . Les caractéristiques mesurées sont similaires à celles mesurées

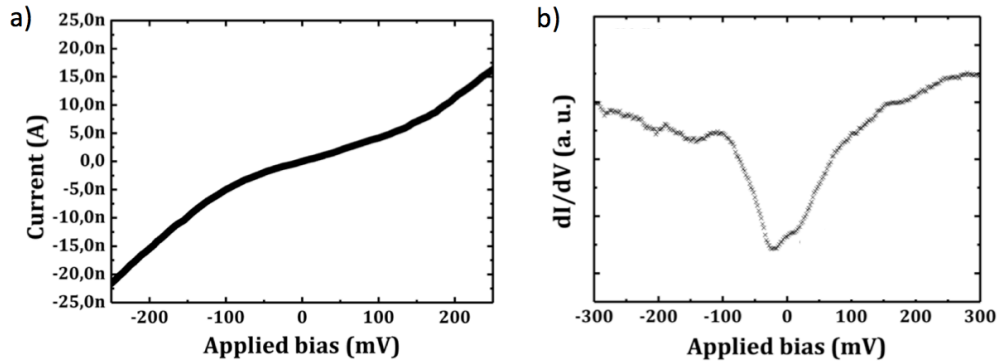


FIGURE III.14 – a) Courant en fonction de la tension appliquée sur la jonction. On reconnaît une non-linéarité caractéristique d'un comportement tunnel. b)  $dI/dV$  en fonction de la tension appliquée. On reconnaît le gap dû à la présence des couches de graphène qu'on avait déjà vu dans la figure III.4.

avec une barrière tunnel réalisée par pulvérisation cathodique. On retrouve le comportement non-linéaire de  $I(V)$  et le gap dans la  $dI/dV$ , causé par la présence des couches de graphène.

La figure III.15 présente la résistance tunnel du dispositif pour trois épaisseurs d'alumine différentes :  $6\text{\AA}$ ,  $8\text{\AA}$  et  $10\text{\AA}$ . On peut tout d'abord remarquer que les barrières tunnel de  $1\text{nm}$  d'épaisseur réalisées en ALD ont une résistance dans la gamme du méga-ohm, tout comme celles réalisées par pulvérisation cathodique.



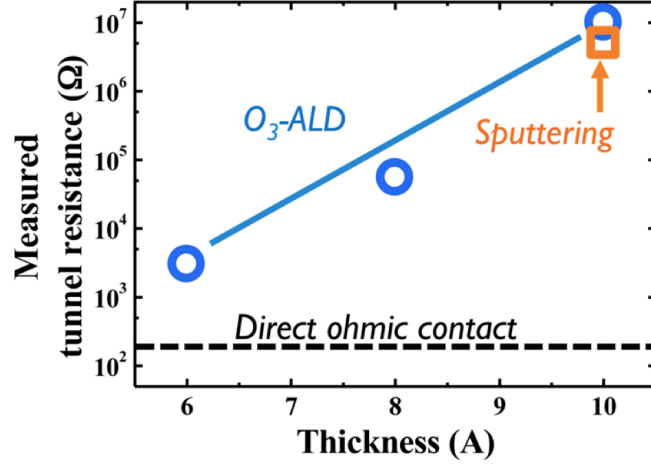


FIGURE III.15 – Résistance tunnel en fonction de l'épaisseur d'alumine déposée. On reconnaît ici une dépendance exponentielle caractéristique d'une barrière tunnel.

Ensuite, on note que la résistance augmente exponentiellement avec l'épaisseur, ce comportement est caractéristique d'une barrière tunnel. Enfin, on observe une augmentation de résistance des barrières entre 300 et 1.4 K d'un facteur 2.

Toutes ces caractérisations nous montrent que la barrière d'alumine obtenue par ALD avec de l'ozone est de très bonne qualité. Voyons à présent ses performances dans la vanne de spin.

### 3.4 Signal de spin de la jonction avec barrière tunnel réalisée par ALD

Dans le dispositif de la figure III.16, on peut observer une magnétorésistance de

$$MR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_{AP}} = -31\%$$

où  $R_P$  et  $R_{AP}$  sont respectivement les résistances du dispositif dans l'état parallèle et antiparallèle. Si on extrait les polarisations en spin des électrodes avec

$$MR = \frac{2P_{top}P_{bot}}{1 + P_{top}P_{bot}}$$

en prenant comme précédemment  $P_{top} = 32\%$ , on trouve  $P_{bot} = -42\%$  pour l'électrode Ni+G exposée à l'air. Le signe négatif était attendu à cause de l'effet de filtre à spin engendré par la présence de graphène. Pour ce qui est de la valeur de la polarisation, celle-ci est comparable à la valeur maximum reportée dans la littérature pour une interface  $Ni/Al_2O_3$  de très haute qualité  $P=36\%$  [107].

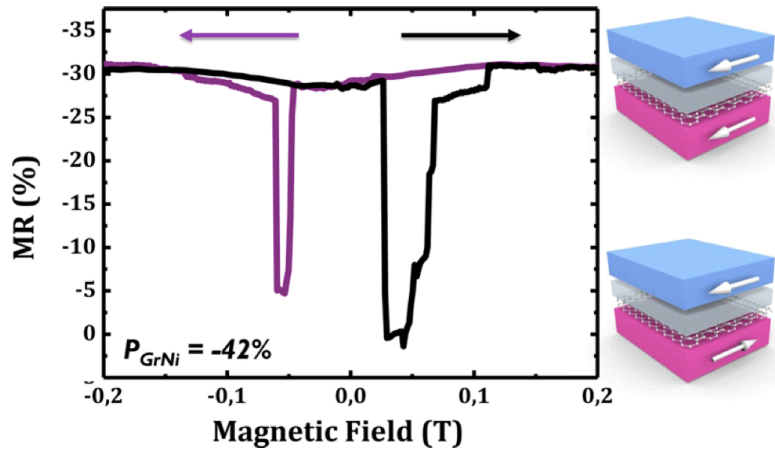


FIGURE III.16 – Magnétorésistance en fonction du champ magnétique appliqué. On obtient ici un signal de spin avec une barrière tunnel réalisée par ALD.

Comment expliquer de tels résultats ? Tout d'abord, avant la croissance de la barrière on pré-expose les feuillets de graphène à une atmosphère d'ozone (500 Torr, 60s) pour promouvoir l'adsorption et une nucléation homogène. Cette première étape a aussi comme avantage de nettoyer la surface exposée à l'air d'éventuels contaminants. Ensuite, ici la barrière tunnel est oxydée couche par couche dans le procédé ALD, on est donc sûr d'avoir un matériau homogène. Comparativement, les couches déposées par pulvérisation cathodique sont obtenues par oxydation d'une fine couche d'aluminium qui résulte en un gradient d'oxydation de la barrière.

## 4 Cas de la monocouche de graphène sur le nickel

Toutes les études présentées jusqu'à maintenant concernent une électrode de Ni sur laquelle on a fait croître plusieurs couches de graphène. En effet, les procédés de CVD sur Ni mènent rapidement à la croissance de multicouches. Nous nous sommes aussi intéressé au cas de la monocouche qui croît via des procédés de croissance plus optimisés. Dans le cas du cuivre, il existe une controverse : certaines études [108] [109] montrent qu'une monocouche de graphène ne permet pas de passer une surface de cuivre et pire, le graphène augmenterait son oxydation. Cet échec de passivation est attribué aux défauts de structure  $sp^2$  du graphène CVD [110], qui permettrait la diffusion et l'accumulation d'espèces oxydantes à l'interface graphène/cuivre. Cependant, il est d'avantage probable que cela soit dû à un couplage faible graphène/métal, comparativement au cas du Ni. Pour étudier

le cas de la monocouche de graphène, nous avons procédé à exactement la même étude que précédemment, c'est à dire que nous avons tout d'abord vérifié que la monocouche de graphène passivait bien le Ni grâce à une étude XPS, puis, nous avons intégré l'électrode Ni+Graphène dans une jonction tunnel (avec une barrière ALD !) pour mesurer les propriétés électriques et magnétiques de la jonction.

## 4.1 Fabrication de l'électrode

On définit tout d'abord une électrode de nickel par lithographie électronique. On fait croître 150 nm de Ni par évaporation, sur un substrat  $SiO_2/Si$ , et on dépose ensuite 1nm d'Au, qui va diffuser dans le Ni avant la croissance via un recuit. L'or bloque les sites réactifs du nickel, et grâce à un nombre de centre nucléation plus faible, on arrive à obtenir une monocouche de graphène et non des multicouches. La température de croissance a ici été abaissées à 450°C afin de se trouver dans des conditions compatibles avec les technologies CMOS.

## 4.2 Etude XPS

Le principe de la technique XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) a déjà été expliqué dans la partie 1.2 de ce chapitre. La figure III.17 montre les spectres des électrons de coeur du niveau électronique  $Ni2p_{3/2}$  mesurés à deux moments différents : le premier avant la croissance de graphène, et le second, 7 jours après la croissance de graphène.

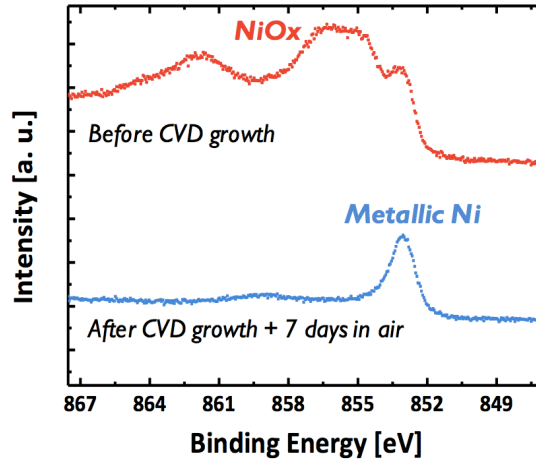


FIGURE III.17 – Spectres XPS nous renseignant sur l'état de surface du Ni. En haut, l'échantillon de Ni passé à l'air est oxydé, en bas, le Ni après croissance d'une monocouche de graphène puis exposition à l'air est métallique.

Le premier spectre est effectué sur une surface de Ni qui a été exposée à l'air avant d'être intégré dans le bâti de croissance de graphène. La surface est donc oxydée et c'est pour cela que l'on observe sur le premier spectre les pics caractéristiques d'une surface de Ni oxydée. Après la croissance de la monocouche de graphène, l'échantillon est retiré du bâti de croissance et laissé tel quel à l'air pendant sept jours. A la suite de ces 7 jours, on effectue le second spectre et on n'observe sur celui-ci uniquement les pics caractéristiques du nickel métallique ( $Ni_M$  à 852.6 eV et  $Ni_{Dis}$  à 853eV). Ainsi, on en conclut qu'une monocouche de graphène suffit à passiver le Ni, même après une exposition prolongée à l'air.

### 4.3 Caractérisation électrique et magnétique

Comme précédemment, maintenant que nous avons vérifié qu'une monocouche de graphène suffisait à passiver la surface de graphène, nous nous posons la question de savoir si cette électrode peut nous servir de source de spin résistante à l'oxydation. Pour cela, on l'intègre dans une jonction tunnel  $Ni + G/Al_2O_3/Co$ , avec comme sonde de spin l'empilement  $Al_2O_3/Co$ . La croissance d'alumine se fait par ALD, avec le procédé développé au paragraphe précédent. On utilise ici l'ALD comme technique de dépôt car on veut une barrière tunnel de haute qualité jusqu'à des épaisseurs très faibles et on apprécie son faible impact sur la monocouche de graphène. La figure III.18 montre les propriétés électrique et magnétique de la jonction tunnel ainsi créée.

La figure III.18a) montre la dérivée de l'intensité en fonction de la tension. On retrouve le gap de 120 meV (déjà observé dans les figures III.4 et III.14), ce qui est caractéristique d'un tunneling des électrons dans le graphène. On note son amplitude affaiblie, due à la présence d'une seule couche ici. La figure III.18b) présente la résistance du dispositif en fonction du champ magnétique. Nous pouvons faire plusieurs observations : tout d'abord, la résistance est dans la gamme du  $M\Omega$ , ce qui est attendu avec 1nm d'alumine. Ensuite, on observe un signal dépendant en spin, cela signifie que l'électrode de Ni recouverte par une monocouche de graphène est polarisée en spin. Enfin, on observe que la magnétorésistance mesurée est négative et comme nous avons utilisé une sonde de spin standard  $Al_2O_3/Co$  dont la polarisation en spin est positive, on en déduit que la polarisation en spin de l'électrode Ni+G est négative. Nous avons déjà observé cela avec le graphène multicouche, cela signifie qu'une monocouche de graphène suffit à agir comme un filtre à spin à la surface du Ni. Néanmoins, le signal de magnétorésistance est 5 fois plus petit que dans le cas d'une électrode de Ni recouverte de multicouches de graphène. La polarisation extraite de l'électrode Ni+Gr est ici de -9%.

En conclusion, une unique couche de graphène suffit à passiver une électrode de Ni et à induire un effet de filtre à spin à l'interface avec le Ni qui a pour conséquence de changer le signe de la magnétorésistance. La dépendance de la

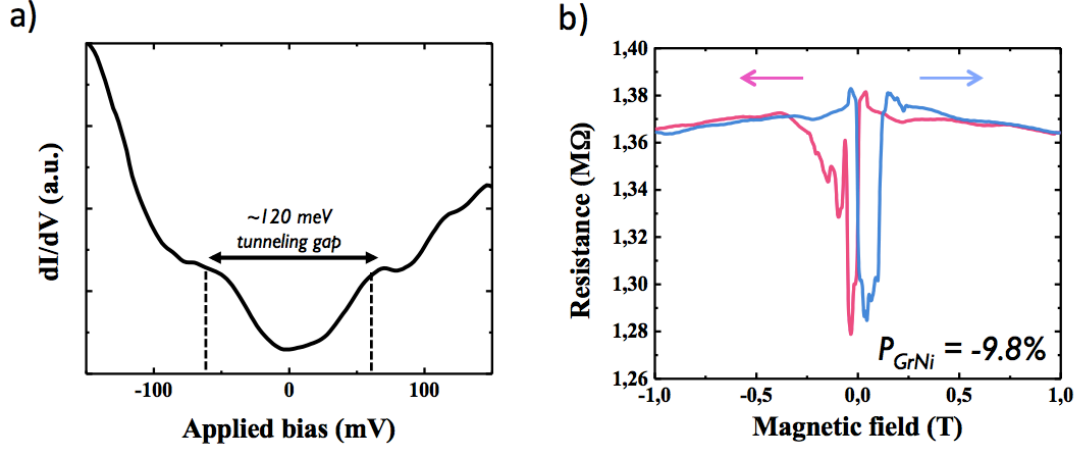


FIGURE III.18 – a)  $dI/dV$  en fonction de la tension appliquée. On retrouve le gap de 120 meV (déjà observé dans les figures III.4 et III.14) correspondant au désaccord entre le vecteur d'onde de l'électron qui tunnelle et le vecteur d'onde de l'électron dans le graphène. b) Résistance en fonction du champ magnétique. On observe une magnéto-résistance négative, ce qui prouve qu'une monocouche de graphène suffit à induire un effet de filtrage de spin.

magnéto-résistance, et donc de l'effet de filtrage avec le nombre de couches va dans le sens du modèle présenté en section 2.3.2 de ce chapitre.

## 5 Comparaison aux autres études

Il est temps à présent de comparer nos résultats à ceux des autres groupes. Lorsque nous avons abordé ce sujet au début de ma thèse, très peu de groupes avait alors publié sur des jonctions tunnels verticales impliquant du graphène. Plusieurs études sont sorties au fur et à mesure de ma thèse, mais malheureusement, très peu d'entre elles s'intéressent au problème de l'oxydation de l'interface et les résultats obtenus sont souvent assez faibles. Le tableau présenté en figure III.19 compare ces différentes études. Le manque d'attention prêtée aux interfaces et à la qualité de la barrière tunnel peut expliquer les faibles magnéto-résistances mesurées par les autres groupes.

## 6 Conclusion

En conclusion, le graphène nous a permis ici de mettre en oeuvre dans une jonction tunnel magnétique un procédé habituellement incompatible avec les ma-

Année	Structure	Graphène	MR mesurée	P <sub>GrFM</sub>	Oxydation de l'interface	Filtrage de spin
2008 Mohiuddin et al IEEE Trans. Mag.	NiFe/G/NiFe	Exfolié transféré	+0.4%	4.5% (extr.)	Oui	?
2012 Dlubak et al ACS Nano	Ni/FLG/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Co	CVD non transféré	-10.8%	-16%	Non	Oui
2012/2013 Cobas et al PRB/ Nanoletters JAP	NiFe/SLG/Co	Transfert humide de graphène CVD	+2%	10% (donnée)	Oui	?
2013 Iqbal et al Nano Research	NiFe/SLG/NiFe NiFe/BLG/NiFe	CVD transféré	+0.14% +0.48%	2.6% (extr.) 4.9% (extr.)	Oui	?
2014 Martin et al ACS Nano	Ni/FLG/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Co	CVD non transféré	-31%	-42%	Non	Oui
2014 Li et al. ACS Appl.Mater.Interfaces	LSMO/SLG/Co	CVD transféré	-1.73%	2%	LSMO	?
2014 Singh et al. ACS Appl.Mater.Interfaces	Co/SLG/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ni	Exfolié puis transféré	-0.4%	-4%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> continue?	?
2014 Park et al. PRB	NiFe/MLG/NiFe	Exfolié puis transféré avec un nouveau process	+4.58%	15%(extr.) 25% (donnée(!))	Non vue le process (selon auteurs)	?
2014 Li et al. PRB	NiFe/SLG/Co	CVD transféré	+3.4%	12.8% (extr.)	Oui a priori, dépôts in-situ	?
2014 Godel et al. APL	Ni/FLG/MgO/Co	CVD non transféré	-2.4%→+1.7%		Non	Oui

FIGURE III.19 – Tableau récapitulant les différentes études sur des jonctions tunnelles verticales impliquant du graphène.

matériaux ferromagnétiques : l'ALD. Plus généralement, cela illustre les possibilités ouvertes par le graphène comme membrane protectrice pour déverrouiller des procédés ambiants/humides oxydatifs pour la spintronique (dépôt de molécules, croissances en solution, spin-coating etc...). Par ailleurs, il apparaît que les électrodes Ni+Graphène présentent un fort effet de filtrage de spin. La poursuite de la compréhension de ce phénomène et de l'optimisation des interfaces FM/graphène/isolant pourraient mener à des valeurs encore plus élevées de MR telles que suggérées par la littérature [97] [98] [100].



---

## Conclusion

---

J'ai étudié durant cette thèse deux contributions du graphène pour la spintronique. J'ai d'une part poursuivi la voie déjà ouverte au laboratoire de l'utilisation du graphène comme plateforme pour propager une information de spin, et d'autre part, j'ai abordé la problématique du graphène comme membrane protectrice contre l'oxydation des matériaux ferromagnétiques.

**La première étude nous a permis de montrer que le graphène est un candidat prometteur pour assurer le rôle de plateforme de transport d'information de spin.**

Suite à une optimisation de la barrière tunnel d'alumine et des caractéristiques des dispositifs afin de tenir compte de la physique du transport de spin, nous avons pu nous placer dans de bonnes conditions d'injection et de détection et nous avons pu observer de forts signaux de spin de l'ordre du  $M\Omega$  dans le graphène épitaxié. Nous avons alors pu en déduire une longueur de diffusion de spin du graphène de l'ordre  $100\mu m$ .

De manière plus originale, nous avons utilisé une nouvelle voie pour créer un courant polarisé en spin dans le graphène sans utiliser de matériau ferromagnétique ou de champ magnétique. Nous avons démontré l'injection par effet Hall de spin (SHE) et la détection par l'effet Hall de spin inverse (ISHE) d'un courant polarisé en spin dans le graphène épitaxié. Nous avons pu observer que la dépendance des signaux avec les caractéristiques des dispositifs est cohérente avec les modèles développés pour appréhender la physique mise en jeu dans ces systèmes.

Avec comme perspective la manipulation de l'information de spin dans le graphène, nous avons réalisé des vannes de spin latérales utilisant le graphène CVD monocouche comme canal. Il a fallu tout d'abord appréhender ce type de graphène, en développant par exemple une technique de transfert grande surface. De plus, nous avons aussi étudié le potentiel du nitrure de bore hexagonal comme barrière tunnel adaptée au graphène monocouche (produit RA, faible impact structural).



Là encore, il nous a fallu appréhender ce nouveau matériau et notamment développer son transfert. De forts signaux de spin ont été mesurés dans ces dispositifs. Nous avons pu modéliser les signaux de spin observés et nous en avons déduit une longueur de diffusion de spin dans la gamme  $40-80\mu m$ . Ces résultats montrent que le graphène monocouche CVD a aussi un vrai potentiel comme canal de transport de spin efficace.

S'il reste encore à valider pleinement le potentiel du graphène, ces résultats sont très encourageants et la prochaine étape que l'on peut envisager maintenant est la manipulation des spins pendant leur transport. En particulier, ces études nous permettront peut-être d'élucider un point encore peu compris : les mécanismes de relaxation de spin dans le graphène.

**La deuxième étude nous a permis de montrer que le graphène est un candidat prometteur pour assurer le rôle de membrane imperméable et de filtre à spin dans les jonctions tunnel magnétiques.**

Nous avons d'une part montré que le graphène pouvait être une membrane efficace contre l'oxydation du nickel, et ce même pour une monocouche. Nous avons ensuite pu intégrer cette électrode au sein de dispositifs de vannes de spin verticales. Nous avons pu mesurer les propriétés de cette nouvelle électrode  $Ni + Gr$  à l'aide d'un analyseur de spin de type  $Co/Al_2O_3$ . Ceci nous a mené à la mesure d'une magnétorésistance négative, nous révélant que le graphène pouvait jouer le rôle de filtre à spin. Au final, l'ensemble de ces observations a été validé par la démonstration de l'utilisation d'un procédé oxydant tel que l'ALD pour la croissance de barrières tunnel d'alumine sur l'électrode  $Ni + Gr$ . Ainsi, nous avons non seulement pu valider le caractère protecteur de la membrane de graphène, mais aussi nous avons ainsi pu observer dans les vannes de spin résultantes une inversion quasi-totale de polarisation du Ni.

Il reste ici à comprendre l'origine physique du phénomène de filtrage, et pour cela, on pourra varier différents paramètres tels que faire croître de nouvelles barrières tunnel 2D avec de nouvelles propriétés (h-BN...), mais aussi essayer d'autres métaux pour la croissance de graphène (celle-ci est en effet à présent maîtrisée sur le Fe et le Co).

L'ensemble de ces travaux s'inscrit dans une perspective bien plus globale, celle liée au récent développement de la grande famille des matériaux bidimensionnels. Les plus connus et déjà en cours d'étude sont les métaux de transition dichalcogénides (TMDC) tels que  $MoS_2$ ,  $WS_2$ ... Mais il existe aussi une multitude de nouvelles catégories de matériaux qui restent à étudier, tels que silicène, phosphorène, stanène... Leurs propriétés sont différentes et complémentaires du graphène, allant par exemple de la présence d'un gap à des états d'isolants topo-

logiques. On peut déjà envisager de leur appliquer les concepts étudiés dans cette thèse pour le graphène (canal de transport de manipulation du spin, membrane protectrice imperméable, filtre à spin...), mais au-delà, il y a maintenant un vaste champ de recherche qui s'ouvre pour la combinaison de ces matériaux au sein de structures multicouches et multifonctionnelles.



---

## Bibliographie

---

- [1] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, and A. Firsov, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science*, vol. 306, p. 666, 2004.
- [2] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. Booth, and A. Geim, “Making graphene visible,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 063124, 2007.
- [3] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene,” *Nature Physics*, vol. 2, pp. 620–625, 2006.
- [4] N. Stander, B. Huard, and D. Goldhaber-Gordon, “Evidence for Klein tunnelling in graphene p-n junctions,” *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 026807, 2009.
- [5] N. Tombros, C. Jozsa, M. Popinciuc, H. T. Jonkman, and B. J. V. Wees, “Electronic spin transport and spin precession in single graphene layers at room temperature,” *Nature*, vol. 448, pp. 571–575, 2007.
- [6] A. Van Bommel, J. Crombeen, and A. Van Tooren, “LEED and Auger electron observations of the SiC (0001) surface,” *Surface Science*, vol. 48, pp. 463–472, 1975.
- [7] L. Li and I. S. T. Tsong, “Atomic structures of 6H-SiC ( 0001 ) and ( 0001 ) surfaces,” *Surface Science*, vol. 364, pp. 54–60, 1996.
- [8] I. Forbeaux, J. Themlin, and J. Debever, “Heteroepitaxial graphite on 6 H -SiC „ 0001 ... : Interface formation through conduction-band electronic structure,” *Physical Review B*, vol. 58, no. 24, pp. 396–406, 1998.
- [9] I. Forbeaux, J. Themlin, A. Charrier, F. Thibaudau, and J. Debever, “Solid-state graphitization mechanisms of silicon carbide 6H – SiC polar faces,” *Applied Surface Science*, vol. 162, pp. 406–412, 2000.
- [10] A. Charrier, A. Coati, T. Argunova, F. Thibaudau, Y. Garreau, R. Pinchaux, I. Forbeaux, J.-M. Debever, M. Sauvage-Simkin, and J.-M. Themlin, “Solid-state decomposition of silicon carbide for growing ultra-thin heteroepitaxial graphite films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 5, p. 2479, 2002.

- [11] T. Angot, M. Portail, I. Forbeaux, and J. Layet, “Graphitization of the 6H-SiC(0001) surface studied by HREELS,” *Surface Science*, vol. 502-503, pp. 81–85, Apr. 2002.
- [12] W. A. D. Heer, C. Berger, M. Ruan, M. Sprinkle, X. Li, Y. Hu, and B. Zhang, “Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 108, no. 41, p. 16901, 2011.
- [13] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. D. Heer, “Ultrathin Epitaxial Graphite : 2D Electron Gas Properties and a Route toward,” *Journal of Physics Chemistry B*, vol. 108, pp. 19912–19916, 2004.
- [14] J. Hass, W. a. de Heer, and E. H. Conrad, “The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 20, p. 323202, Aug. 2008.
- [15] S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, a. V. Fedorov, P. N. First, W. a. de Heer, D.-H. Lee, F. Guinea, a. H. Castro Neto, and A. Lanzara, “Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene,” *Nature materials*, vol. 6, pp. 770–5, Oct. 2007.
- [16] J. Hass, R. Feng, T. Li, X. Li, Z. Song, C. Berger, W. A. D. Heer, P. N. First, and E. H. Conrad, “Highly ordered graphene for two dimensional electronics,” *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 143103, 2006.
- [17] M. Freitag, “Trilayers unravelled,” *Nature Publishing Group*, vol. 7, pp. 596–597, 2011.
- [18] Y. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H. Chiu, A. Grill, and P. Avouris, “100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene,” *Science*, vol. 327, p. 662, 2010.
- [19] M. Sprinkle, D. Siegel, Y. Hu, J. Hicks, P. Soukiassian, A. Tejeda, F. Bertran, C. Berger, W. A. D. Heer, A. Lanzara, and E. H. Conrad, “First direct observation of a nearly ideal graphene band structure,” *Physical Review Letters*, vol. 103, p. 226803, 2009.
- [20] J. Hass, F. Varchon, J. Millán-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W. de Heer, C. Berger, P. First, L. Magaud, and E. Conrad, “Why Multilayer Graphene on 4H-SiC(0001<sup>-</sup>) Behaves Like a Single Sheet of Graphene,” *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 125504, Mar. 2008.
- [21] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. a. de Heer, “Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene,” *Science*, vol. 312, pp. 1191–6, May 2006.

- [22] J. Hass, R. Feng, J. Millán-Otoya, X. Li, M. Sprinkle, P. First, W. de Heer, E. Conrad, and C. Berger, “Structural properties of the multilayer graphene/4H-SiC(0001 $\bar{c}$ ) system as determined by surface x-ray diffraction,” *Physical Review B*, vol. 75, p. 214109, June 2007.
- [23] B. Dlubak, M.-B. Martin, C. Deranlot, B. Servet, S. Xavier, R. Mattana, M. Sprinkle, C. Berger, W. a. De Heer, F. Petroff, A. Anane, P. Seneor, and A. Fert, “Highly efficient spin transport in epitaxial graphene on SiC,” *Nature Physics*, vol. 8, pp. 557–561, June 2012.
- [24] A. Dahal and M. Batzill, “Graphene–nickel interfaces : a review,” *Nanoscale*, vol. 6, pp. 2548–62, Mar. 2014.
- [25] M. Batzill, “The surface science of graphene : Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects,” *Surface Science Reports*, vol. 67, pp. 83–115, Mar. 2012.
- [26] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff, “Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils,” *Science (New York, N.Y.)*, vol. 324, pp. 1312–1314, June 2009.
- [27] P. R. Kidambi, C. Ducati, B. Dlubak, D. Gardiner, R. S. Weatherup, M.-B. Martin, P. Seneor, H. Coles, and S. Hofmann, “The Parameter Space of Graphene Chemical Vapor Deposition on Polycrystalline Cu,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 22492–22501, Oct. 2012.
- [28] R. S. Weatherup, B. C. Bayer, R. Blume, C. Baehtz, P. R. Kidambi, M. Fouquet, C. T. Wirth, R. Schlögl, and S. Hofmann, “On the mechanisms of Ni-catalysed graphene chemical vapour deposition,” *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, vol. 13, pp. 2544–2549, July 2012.
- [29] H. Bengaard, “Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts,” *Journal of Catalysis*, vol. 209, pp. 365–384, July 2002.
- [30] R. S. Weatherup, B. C. Bayer, R. Blume, C. Ducati, C. Baehtz, R. Schl, and S. Hofmann, “In Situ Characterization of Alloy Catalysts for Low-Temperature Graphene Growth,” *Nanoletters*, vol. 11, pp. 4154–4160, 2011.
- [31] R. S. Weatherup, C. Baehtz, B. Dlubak, B. C. Bayer, P. R. Kidambi, R. Blume, R. Schloegl, and S. Hofmann, “Introducing carbon diffusion barriers for uniform, high-quality graphene growth from solid sources,” *Nano letters*, vol. 13, pp. 4624–31, Oct. 2013.
- [32] L. L. Patera, C. Africh, R. S. Weatherup, R. Blume, S. Bhardwaj, C. Castellarin-Cudia, A. Knop-Gericke, R. Schloegl, G. Comelli, S. Hofmann,

- and C. Cepek, “In situ observations of the atomistic mechanisms of Ni catalyzed low temperature graphene growth,” *ACS nano*, vol. 7, pp. 7901–12, Sept. 2013.
- [33] R. S. Weatherup, H. Amara, R. Blume, B. Dlubak, B. C. Bayer, M. Diarra, M. Bahri, A. Cabrero-Vilatela, S. Caneva, P. R. Kidambi, M.-B. Martin, C. Deranlot, P. Seneor, R. Schloegl, C. Bichara, and S. Hofmann, “Interdependency of Subsurface Carbon Distribution and Graphene – Catalyst Interaction,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, pp. 13698–13708, 2014.
- [34] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima, “Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes,” *Nature nanotechnology*, vol. 5, pp. 574–8, Aug. 2010.
- [35] Y. Wu, K. A. Jenkins, A. Valdes-garcia, D. B. Farmer, Y. Zhu, A. A. Bol, C. Dimitrakopoulos, W. Zhu, F. Xia, P. Avouris, and Y.-m. Lin, “State-of-the-Art Graphene High-Frequency Electronics,” *Nanoletters*, vol. 12, pp. 3062–3067, 2012.
- [36] Baibich, “Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices,” *Physical Review Letters*, vol. 61, no. 21, pp. 2472–2475, 1988.
- [37] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, “Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures,” *Physical Review B*, vol. 39, no. 7, pp. 4828–4830, 1989.
- [38] J. Bardeen, “Tunneling from a many-particle point of view,” *Physical Review Letters*, vol. 6, no. 2, p. 57, 1961.
- [39] M. Julliere, “Tunneling between ferromagnetic films,” *Physics Letters*, vol. 54, no. 3, pp. 225–226, 1975.
- [40] P. Tedrow and R. Meservey, “Spin Polarization of Electrons Tunneling from Films of Fe, Co, Ni and Gd,” *Physical Review B*, vol. 7, no. 1, pp. 318–326, 1973.
- [41] J. M. De Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J. P. Contour, F. Montaigne, and P. Seneor, “Role of Metal-Oxide Interface in Determining the Spin Polarization of Magnetic Tunnel Junctions,” *Science*, vol. 286, pp. 507–509, Oct. 1999.
- [42] D. NGuyen-Mahn, “Material research society processings,” *Material research society processings*, vol. 492, no. 319, 1998.
- [43] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando, “Fe / MgO / Fe magnetic tunnel junctions,” *Nature materials*, vol. 3, pp. 868–871, 2004.

- [44] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. M. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, and F. Matsukura, "Tunnel magnetoresistance of 604 % at 300 K by suppression of Ta diffusion in Co Fe B / Mg O / Co Fe B pseudo-spin-valves annealed at high temperature Tunnel magnetoresistance of 604 % at 300 K by suppression of Ta diffusion in CoFeB / MgO / CoFeB pseudo-s," *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 082508, 2008.
- [45] B. Behin-Aein, D. Datta, S. Salahuddin, and S. Datta, "Proposal for an all-spin logic device with built-in memory.," *Nature nanotechnology*, vol. 5, pp. 266–70, Apr. 2010.
- [46] B. Dlubak, M.-B. Martin, R. S. Weatherup, H. Yang, C. Deranlot, R. Blume, R. Schloegl, A. Fert, A. Anane, S. Hofmann, P. Seneor, and J. Robertson, "Graphene-passivated nickel as an oxidation-resistant electrode for spintronics.," *ACS nano*, vol. 6, pp. 10930–4, Dec. 2012.
- [47] F. Jedema, H. Heersche, A. Filip, J. Baselmans, and B. Van Wees, "Electrical detection of spin precession in a metallic mesoscopic spin valve," *Nature*, vol. 416, pp. 713–716, 2002.
- [48] W. Han, K. M. McCreary, K. Pi, W. H. Wang, Y. Li, H. Wen, J. R. Chen, and R. K. Kawakami, "Spin transport and relaxation in graphene," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 324, pp. 369–381, 2012.
- [49] H. Idzuchi, Y. Fukuma, S. Takahashi, S. Maekawa, and Y. Otani, "Effect of anisotropic spin absorption on the Hanle effect in lateral spin valves," *Physical Review B*, vol. 89, p. 081308, 2014.
- [50] A. Fert and H. Jaffrès, "Conditions for efficient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor," *Physical Review B*, vol. 64, p. 184420, Oct. 2001.
- [51] A. Fert, J. George, H. Jaffrès, and R. Mattana, "Semiconductors Between Spin-Polarized Sources and Drains," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 54, no. 5, pp. 921–932, 2007.
- [52] E. W. Hill, A. K. Geim, K. Novoselov, F. Schedin, and P. Blake, "Graphene Spin Valve Devices," *IEEE transactions on magnetics*, vol. 42, no. 10, pp. 2694–2696, 2006.
- [53] W. Han, K. Pi, W. Bao, K. M. McCreary, Y. Li, W. H. Wang, C. N. Lau, and R. K. Kawakami, "Electrical detection of spin precession in single layer graphene spin valves with transparent contacts Electrical detection of spin precession in single layer graphene spin valves," *Applied Physics Letters*, vol. 94, p. 222109, 2009.
- [54] W. Han, K. Pi, K. M. McCreary, Y. Li, J. J. I. Wong, A. G. Swartz, and R. K. Kawakami, "Tunneling Spin Injection into Single Layer Graphene," *Physical Review Letters*, vol. 105, p. 167202, 2010.



- [55] W. Han and R. K. Kawakami, “Spin Relaxation in Single-Layer and Bilayer Graphene,” *Physical Review Letters*, vol. 107, p. 047207, 2011.
- [56] D. Huertas-Hernando, F. Guinea, and A. Brataas, “Spin-Orbit-Mediated Spin Relaxation in Graphene,” *Physical Review Letters*, vol. 103, p. 146801, Sept. 2009.
- [57] M. Guimaraes, A. Veligura, P. J. Zomer, T. Maassen, N. Tombros, and B. J. Van Wees, “Spin Transport in High-Quality Suspended Graphene Devices,” *Nanoletters*, vol. 12, pp. 3512–3517, 2012.
- [58] P. J. Zomer, M. H. D. Guimaraes, N. Tombros, and B. J. Van Wees, “Long-distance spin transport in high-mobility graphene on hexagonal boron nitride,” *Physical Review B*, vol. 86, p. 161416, 2012.
- [59] M. H. D. Guimarães, P. J. Zomer, J. Ingla-Aynés, J. C. Brant, N. Tombros, and B. J. van Wees, “Controlling Spin Relaxation in Hexagonal BN-Encapsulated Graphene with a Transverse Electric Field,” *Physical Review Letters*, vol. 113, p. 086602, Aug. 2014.
- [60] M. Drögeler, F. Volmer, M. Wolter, T. Bernat, K. Watanabe, T. Taniguchi, G. Güntherodt, C. Stampfer, and B. Beschoten, “Nanosecond Spin Lifetimes in Single- and Few-Layer Graphene – hBN Heterostructures at Room Temperature,” *Nanoletters*, vol. 14, pp. 6050–6055, 2014.
- [61] T. Maassen, J. J. V. D. Berg, N. Ijbema, F. Fromm, T. Seyller, R. Yakimova, and B. J. V. Wees, “Long Spin Relaxation Times in Wafer Scale Epitaxial Graphene on SiC(0001),” *Nano letters*, vol. 12, pp. 1498–1502, 2012.
- [62] A. Avsar, T.-y. Yang, S. Bae, J. Balakrishnan, and F. Volmer, “Toward Wafer Scale Fabrication of Graphene Based Spin Valve Devices,” *Nanoletters*, vol. 11, pp. 2363–2368, 2011.
- [63] M. V. Kamalakar, J. Bergsten, T. Ive, and S. P. Dash, “Enhanced Tunnel Spin Injection into Graphene using Chemical Vapor Deposited Hexagonal Boron Nitride,” *Scientific Reports*, vol. 4, p. 6146, 2014.
- [64] W. Fu, P. Makk, R. Maurand, M. Bräuninger, C. Schönenberger, and M. Br, “Large-scale fabrication of BN tunnel barriers for graphene spintronics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 116, p. 074306, 2014.
- [65] M. Popinciuc, C. Józsa, P. J. Zomer, N. Tombros, A. Veligura, H. T. Jonkman, and B. J. V. Wees, “Electronic spin transport in graphene field-effect transistors,” *Physical Review B*, vol. 80, no. 214427, pp. 1–13, 2009.
- [66] N. Tombros, *Electron spin transport in graphene and carbon nanotubes*. PhD thesis, 2008.
- [67] W. Han, W. H. Wang, K. Pi, K. M. McCreary, W. Bao, Y. Li, F. Miao, C. N. Lau, and R. K. Kawakami, “Electron-Hole Asymmetry of Spin Injection

- and Transport in Single-Layer Graphene,” *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 137205, 2009.
- [68] F. Volmer, M. Drögeler, E. Maynicke, N. von den Driesch, M. L. Boschen, G. Güntherodt, and B. Beschoten, “Role of MgO barriers for spin and charge transport in Co/MgO/graphene nonlocal spin-valve devices,” *Physical Review B*, vol. 88, p. 161405, Oct. 2013.
  - [69] B. Dlubak, P. Seneor, A. Anane, C. Barraud, C. Deranlot, D. Deneuve, B. Servet, R. Mattana, F. Petroff, and A. Fert, “Are Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO tunnel barriers suitable for spin injection in graphene?,” *Applied Physics Letters*, vol. 97, p. 092502, 2010.
  - [70] B. Dlubak, M.-B. Martin, C. Deranlot, K. Bouzehouane, S. Fusil, R. Mattana, F. Petroff, A. Anane, P. Seneor, and A. Fert, “Homogeneous pinhole free 1 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tunnel barriers on graphene,” *Applied Physics Letters*, vol. 101, p. 203104, 2012.
  - [71] H. Jaffres and A. Fert, “Spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor,” *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 10, p. 8111, 2002.
  - [72] H. Jaffrès, J.-M. George, and A. Fert, “Spin transport in multiterminal devices : Large spin signals in devices with confined geometry,” *Physical Review B*, vol. 82, p. 140408, Oct. 2010.
  - [73] C. Barraud, C. Deranlot, P. Seneor, R. Mattana, B. Dlubak, S. Fusil, K. Bouzehouane, D. Deneuve, F. Petroff, and A. Fert, “Magnetoresistance in magnetic tunnel junctions grown on flexible organic substrates,” *Applied Physics Letters*, vol. 072502, no. 2010, pp. 2–5, 2010.
  - [74] S. Takahashi and S. Maekawa, “Spin current , spin accumulation and spin Hall effect,” *Science and Technology Advanced Materials*, vol. 9, p. 014105, 2008.
  - [75] S. O. Valenzuela and M. Tinkham, “Direct electronic measurement of the spin Hall effect.,” *Nature*, vol. 442, pp. 176–179, July 2006.
  - [76] E. Saitoh, M. Ueda, H. Miyajima, and G. Tatara, “Conversion of spin current into charge current at room temperature : Inverse spin-Hall effect,” *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 182509, 2006.
  - [77] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone, “Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics,” *Nature nanotechnology*, vol. 5, p. 722, 2010.
  - [78] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, “Ultrahigh electron mobility in suspended graphene,” *Solid State Communications*, vol. 146, pp. 351–355, 2008.

- [79] X. U. Du, I. Skachko, A. Barker, and E. V. A. Y. Andrei, “Approaching ballistic transport in suspended graphene,” *Nature nanotechnology*, vol. 3, pp. 491–495, 2008.
- [80] T. Ando, “Screening Effect and Impurity Scattering in Monolayer Graphene,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 75, no. 7, p. 074716, 2006.
- [81] K. Nomura and A. H. Macdonald, “Quantum Transport of Massless Dirac Fermions,” *Physical Review Letters*, vol. 98, p. 076602, 2007.
- [82] E. H. Hwang, S. Adam, and S. D. Sarma, “Carrier Transport in Two-Dimensional Graphene Layers,” *Physical Review Letters*, vol. 98, p. 186806, 2007.
- [83] J.-h. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M. S. Fuhrer, “Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub>,” *Nature nanotechnology*, vol. 3, p. 206, 2008.
- [84] K. Watanabe, T. Taniguchi, and H. Kanda, “Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal,” *Nature materials*, vol. 3, p. 404, 2004.
- [85] R. Decker, Y. Wang, V. W. Brar, W. Regan, H.-z. Tsai, Q. Wu, W. Gannett, A. Zettl, and M. F. Crommie, “Local Electronic Properties of Graphene on a BN Substrate via Scanning Tunneling Microscopy,” *Nanoletters*, vol. 11, pp. 2291–2295, 2011.
- [86] R. Decker, Y. Wang, V. W. Brar, W. Regan, H.-z. Tsai, Q. Wu, W. Gannett, A. Zettl, and M. F. Crommie, “Scanning Tunneling Microscopy,” *Nanoletters*, vol. 11, pp. 2291–2295, 2011.
- [87] L. Britnell, R. V. Gorbachev, R. Jalil, B. D. Belle, F. Schedin, M. I. Katsnelson, L. Eaves, S. V. Morozov, A. S. Mayorov, N. M. R. Peres, A. H. C. Neto, J. Leist, A. K. Geim, L. A. Ponomarenko, and K. S. Novoselov, “Electron Tunneling through Ultrathin Boron Nitride Crystalline Barriers,” *Nanoletters*, vol. 12, pp. 1707–1710, 2012.
- [88] S. a. Skoog, J. W. Elam, and R. J. Narayan, “Atomic layer deposition : medical and biological applications,” *International Materials Reviews*, vol. 58, pp. 113–129, Feb. 2013.
- [89] E. Cobas, A. L. Friedman, O. M. J. V. Erve, J. T. Robinson, and B. T. Jonker, “Graphene As a Tunnel Barrier : Graphene-Based Magnetic Tunnel Junctions,” *Nanoletters*, vol. 12, pp. 3000–3004, 2012.
- [90] V. W. Brar, Y. Zhang, Y. Yaron, T. Ohta, J. L. McChesney, A. Bostwick, E. Rotenberg, K. Horn, and M. F. Crommie, “Scanning tunneling spectroscopy of inhomogeneous electronic structure in monolayer and bilayer graphene on SiC,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 122102, 2007.

- [91] Y. Zhang, V. W. Brar, F. Wang, C. Girit, Y. Yayon, M. Panlasigui, A. Zettl, and M. F. Crommie, “Giant phonon-induced conductance in scanning tunneling spectroscopy of gate-tunable graphene,” *Nature Physics*, vol. 4, pp. 627–630, July 2008.
- [92] N. Levy, S. Burke, K. Meaker, M. Panlasigui, A. Zettl, F. Guinea, A. Neta, and M. Crommie, “Strain-induced Pseudomagnetic Fields Greater than 300 T in Graphene Nanobubbles,” *Science*, vol. 329, pp. 544–547, 2010.
- [93] T. Wehling, I. Grigorenko, A. Lichtenstein, and A. Balatsky, “Phonon-Mediated Tunneling into Graphene,” *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 216803, Nov. 2008.
- [94] D. J. Monsma and S. S. P. Parkin, “Temporal evolution of spin-polarization in ferromagnetic tunnel junctions,” *Applied Physics Letters*, vol. 77, p. 883, 2000.
- [95] G.-X. Miao, M. Münzenberg, and J. S. Moodera, “Tunneling path toward spintronics,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 74, p. 036501, Mar. 2011.
- [96] A. Bernand-Mantel, P. Seneor, N. Lidgi, M. Muñoz, V. Cros, S. Fusil, K. Bouzehouane, C. Deranlot, A. Vaures, F. Petroff, and A. Fert, “Evidence for spin injection in a single metallic nanoparticle : A step towards nanospintronics Evidence for spin injection in a single metallic nanoparticle : A step towards nanospintronics,” *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 062502, 2006.
- [97] V. M. Karpan, G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, M. Talanana, A. A. Starikov, M. Zwierzycki, J. V. D. Brink, G. Brocks, and P. J. Kelly, “Graphite and Graphene as Perfect Spin Filters,” *Physical Review Letters*, vol. 99, p. 176602, 2007.
- [98] P. Lazic, G. M. Sipahi, R. K. Kawakami, and Z. I, “Graphene spintronics : Spin injection and proximity effects from first principles,” *Physical Review B*, vol. 90, p. 085429, 2014.
- [99] F. Godel, M. V. Kamalakar, B. Doudin, Y. Henry, D. Halley, and J. Dayen, “Voltage-controlled inversion of tunnel magnetoresistance in epitaxial nickel / graphene / MgO / cobalt junctions,” *Applied Physics Letters*, vol. 105, p. 152407, 2014.
- [100] C. Barraud, P. Seneor, R. Mattana, S. Fusil, K. Bouzehouane, C. Deranlot, P. Graziosi, L. Hueso, I. Bergenti, V. Dediu, F. Petroff, and A. Fert, “Unraveling the role of the interface for spin injection into organic semiconductors,” *Nature Physics*, vol. 6, pp. 615–620, 2010.
- [101] S. Kim, J. Nah, I. Jo, D. Shahrjerdi, L. Colombo, Z. Yao, E. Tutuc, and S. K. Banerjee, “Realization of a high mobility dual-gated graphene field-effect transistor with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dielectric,” *Applied Physics Letters*, vol. 94, p. 062107, 2009.

- [102] B. Dlubak, P. R. Kidambi, R. S. Weatherup, S. Hofmann, and J. Robertson, "Substrate-assisted nucleation of ultra-thin dielectric layers on graphene by atomic layer deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 100, p. 173113, 2012.
- [103] S. Jandhyala, G. Mordi, B. Lee, G. Lee, C. Floresca, P.-R. Cha, J. Ahn, R. M. Wallace, Y. J. Chabal, M. J. Kim, L. Colombo, K. Cho, and J. Kim, "Atomic layer deposition of dielectrics on graphene using reversibly physisorbed ozone," *ACS nano*, vol. 6, pp. 2722–2730, Mar. 2012.
- [104] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, "Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers," *Physical Review Letters*, vol. 97, p. 187401, 2006.
- [105] G. Lee, B. Lee, J. Kim, and K. Cho, "Ozone Adsorption on Graphene : Ab Initio Study and Experimental Validation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 14225–14229, Aug. 2009.
- [106] N. Leconte, J. Moser, P. Ordejón, H. Tao, A. Lherbier, A. Bachtold, F. Alsina, C. M. Sotomayor Torres, J.-C. Charlier, and S. Roche, "Damaging graphene with ozone treatment : a chemically tunable metal-insulator transition," *ACS nano*, vol. 4, pp. 4033–8, July 2010.
- [107] T. Kim and J. Moodera, "Large spin polarization in epitaxial and polycrystalline Ni films," *Physical Review B*, vol. 69, p. 020403, Jan. 2004.
- [108] M. Schriver, W. Regan, W. J. Gannett, A. M. Zaniwski, M. F. Crommie, and A. Zettl, "Graphene as a long-term metal oxidation barrier : worse than nothing," *ACS nano*, vol. 7, pp. 5763–8, July 2013.
- [109] F. Zhou, Z. Li, G. J. Shenoy, L. Li, and H. Liu, "Enhanced room-temperature corrosion of copper in the presence of graphene," *ACS nano*, vol. 7, pp. 6939–6947, Aug. 2013.
- [110] D. Prasai, J. C. Tuberquia, R. R. Harl, G. K. Jennings, B. R. Rogers, and K. I. Bolotin, "Graphene : corrosion-inhibiting coating," *ACS nano*, vol. 6, pp. 1102–8, Feb. 2012.